Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Derivate des α-Picolyl- und α-Picolyl-methylalkins.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Sonnabend, den 1. August 1903, vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina der Universität

öffentlich verteidigen wird

Karl Löffler

Assistent am chem. Institut der kgl. Universität.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Conrad Jaross,**

Assistent am chem. Institut der Universität,

Herr Dr. phil. **Karl Löw.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1903.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901, im Wintersemester 1901/1902 und im Sommersemester 1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Ich gestatte mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer und Chef Herrn

Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg,

für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene ausserordentliche Wohlwollen und das mir jederzeit entgegengebrachte Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Die Konstitution des von Wertheim[1]) 1856 in der Schierlingspflanze neben dem Coniin entdeckten Conhydrins ist ebenso wie die der durch Wasserabspaltung daraus gewonnenen Coniceïne noch nicht festgestellt worden.

Die Zusammensetzung des Conhydrins wurde zuerst von Wertheim angegeben und zu C_8 H_{17} NO gefunden.

Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorsäureanhydrid, erhielt er eine um H_2O ärmere Base, die er für Coniin hielt. Hoffmann[2]) wies jedoch nach, dass die entstandene Base nicht Coniin, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base sei, die allerdings eine gewisse Ähnlichkeit mit Coniin zeige. Gleichzeitig wies er auch nach, dass das bei der Wasserspaltung entstehende basische Öl kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier oder dreier gleich zusammengesetzter coniinartiger Basen sei, für die er die Bezeichnung Coniceïne einführte.

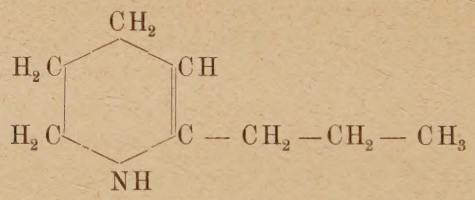
So gewann er durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Conhydrin zwei Coniceïne, von denen die eine Base tertiär und flüssig, die andere sekundär und fest war. Erstere nannte er α-Coniceïn, letztere β-Coniceïn.

Das α-Coniceïn sollte nach Hofmann[3]) noch auf andere Weise entstehen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Conhydrin erhielt er das Jodhydrat einer jodhaltigen Base C_8 H_{16} JN.HJ, welches beim Kochen mit Natronlauge Jodwasserstoff abspaltet und vorwiegend α-Coniceïn liefert.

---

[1]) Wertheim, Ann. chem. Pharm. C. XXXII, 75.
[2]) Hofmann, Ber. 15, 2 3 1 3.
[3]) Hofmann, Ber. 18, 9, 105.

Lellmann wies, wie später gezeigt werden wird, nach, dass die entstandene Base mit α-Coniceïn nicht identisch ist. Das α-Coniceïn sollte nach Hofmann auch aus dem Coniin entstehen, wenn man in dem durch Einwirkung von Brom in alkoholischer Lösung auf Coniin entstehenden Bromconiin, welches das Brom in der Imidgruppe substituiert enthält, Bromwasserstoff mittelst konzentrierter Schwefelsäure abspaltet. Auch dieses Coniceïn ist nach Lellmann nicht mit α-Coniceïn identisch. Verwendet man statt konzentrierter Schwefelsäure Alkali zur Abspaltung von Bromwasserstoff, so entsteht ein von ersterem verschiedenes Coniceïn, das sekundärer Natur ist und von Hofmann γ-Coniceïn genannt wurde. Dieselbe Base wurde auch von Lellmann[1]) aus dem Chlorconiin, welches durch Einwirkung siedender Chlorkalklösung auf Coniin entsteht, durch Chlorwasserstoffabspaltung mittelst alkoholischem Kali erhalten und erwies sich als sekundäre Base, sowie optisch inaktiv, obwohl sie aus aktivem Coniin erhalten wurde. Auf Grund dieses Verhaltens gab er ihr folgende Konstitution,



welche durch die leichte Überführung in α-Propylpyridin durch Destillation mit Zinkstaub bewiesen wurde. Das γ-Coniceïn liess sich leicht durch Reduktion in inaktives Coniin zurückverwandeln, welches mit dem von Ladenburg aus Allylpyridin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhaltenen inaktiven Coniin identisch war.

Später wurde das Vorkommen von γ-Coniceïn im natürlichen Coniin durch Wolffenstein[2]) nachgewiesen. Auch

[1]) Ber. 23, 680.
[2]) Wolfenstein, Ber. 28, 302.

dieses war optisch inaktiv und stimmte in seinem Verhalten mit dem synthetisch dargestellten vollständig überein. In einer späteren Mitteilung wies Lellmann[1]) nach, dass die Angaben Hofmanns, das α-Coniceïn bilde sich auch wenn man im Conhydrin für Hydroxyl Jod einführt und aus dem gewonnenen Jodconin Jodwasserstoff abspaltet und 2. wenn man dem am Stickstoff gebromten Conin Bromwasserstoff entzieht, auf Irrtum beruhen, da nach beiden Methoden vom α-Coniceïn verschiedene Basen gleicher Zusammensetzung und ähnlicher Eigenschaften gewonnen werden. Er bezeichnet die aus Bromconiin durch Bromwasserstoffabspaltung mittelst konzentrierter Schwefelsäure gewonnene Base, welche tertiärer Natur und optisch aktiv ist, als δ-Coniceïn und das aus Jodconiin durch Jodwasserabspaltung mittelst Natronlauge gewonnene Coniceïn[2]), das ebenfalls eine tertiäre Base und optisch aktiv ist, als ε-Coniceïn.

Die Konstitution dieser Basen konnte, bis auf das γ-Coniceïn dessen Konstitution bekannt ist, bisher noch nicht festgestellt werden, da die Stellung der Hydroxylgruppe im Conhydrin noch nicht bestimmt ist. Hofmann nahm an, dass im Conhydrin die Hydroxylgruppe in α-Stellung zum Stickstoff, also am asymmetrischen Kohlenstoffatom gebunden sei. Die Arbeiten von Lellmann ergaben jedoch die Unrichtigkeit dieser Annahme, da durch Abspaltung von Wasser die optische Aktivität der entsprechenden Coniceïne erhalten bleibt. Er nahm an, dass sich die Hydroxylgruppe in der Seitenkette befinde, wodurch er sich der Ansicht A. Ladenburgs[3]) anschloss, welcher in dem von ihm synthetisch dargestellten Pipecolylmethylalkin die inaktive Form des Conhydrins vermutete. Später fanden Ladenburg und Adam[4]) neben dem Conhydrin in Conium makulatum noch eine mit demselben isomere optisch aktive Base, die sie Pseudoconhydrin nannten. Auch

[1]) Ann. 259, 200.
[2]) Ann. 259, 193.
[3]) Ladenburg, Ber. 22, 2589.
[4]) A. Ladenburg u. Adam, Ber. 24, 1671.

diese zeigte sich in ihren Eigenschaften dem Pipecolylmethylalkin sehr ähnlich. Das Pseudoconhydrin ist nach den Untersuchungen von Engler und Kronstein[1]) dem Conhydrin höchst wahrscheinlich stereoisomer. Führt man das Pseudoconhydrin in sein Goldsalz über und zerlegt dieses, so erhält man nicht das Ausgangsprodukt zurück, sondern statt dessen das Conhydrin. Sogar schon beim blossen mehrstündigem Erhitzen mit Ligroin geht das Pseudoconhydrin in Conhydrin über. Ferner haben Engler und Kronstein bemerkt, dass das Pseudoconhydrin aus verschiedenen Lösungsmitteln (Ligroin, Toluol) krystallisiert, sich in eine dritte Form umwandelt, die durch ihren niedrigen Schmelzpunkt 52—69° ausgezeichnet ist, und die beim Erhitzen in das ursprüngliche Pseudoconhydrin vom Schmelzpunkt 101—102° zurückgeht. Es ist also anzunehmen, dass das Conhydrin, und die beiden Pseudoconhydrine, nur stereochemisch von einander verschieden sind.

Engler und Kronstein[2]) kommen zu dem Schluss, es sei unwahrscheinlich, dass sich die Hydroxylgruppe bei diesen Basen in der Seitenkette befinde.

Diese Anschauung wurde indess in neuester Zeit hinfällig gemacht durch eine Arbeit R. Willstädters[3]) über die Oxydation des Conhydrins und Pseudoconhydrins.

Derselbe konnte nachweisen, dass bei der Oxydation des Conhydrins mit Chromsäure α-Pipecolinsäure entsteht, welche mit der von Ladenburg[4]) synthetisch dargestellten, bis auf ihre optische Aktivität völlige Übereinstimmung zeigte.

Sie ist mit der von F. Mende[5]) gespaltenen linksdrehenden Pipecolinsäure identisch, obzwar sie viel schwächer dreht als die durch Spaltung mit d-Weinsäure gewonnene

---

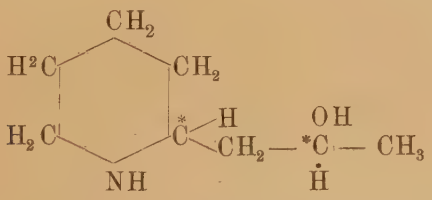
[1]) Ber. 27, 1779.
[2]) Ber. 27, 1779, 1783.
[3]) Ber. 34, 3166.
[4]) Ber. 24, 640. Ber. 25, 2768.
[5]) Ber. 29, 2887.

Säure, was nach R. Willstädter wahrscheinlich auf partielle Racemisierung der Verbindung zurückzuführen ist. Dieselbe Säure entstand auch bei der Oxydation von Pseudoconhydrin. Durch dieses Verhalten ist erwiesen, dass sich die Hydroxylgruppe im Conhydrin und Pseudoconhydrin in der Seitenkette befinden muss.

R. Willstädter kommt nun zu dem Schluss, dass die grössere Wahrscheinlichkeit der drei für das Conhydrin möglichen Strukturformeln für die Strukturidentität mit dem Pipecolylmethylalkin spricht.

In folgender Arbeit soll nun diese Ansicht durch eine Reihe von Beobachtungen unterstützt werden, welche gleichzeitig einen Einblick in die Konstitution der Coniceïne gestatten.

Auf Anregung des Herrn Geheimrat Ladenburg unternahm ich es, das von ihm dargestellte Pipecolylmethylalkin[1]), das er als die inaktive Form des von Wertheim gefundenen Conhydrins ansah, in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, da das Pipecolylmethylalkin zwei asymetrische Kohlenstoffatome enthält, folglich in 4 aktiven und 2 inaktiven Formen möglich war.



Da von dem Pipecolylmethylalkin nur das Gemisch beider inaktiven, racemischen Basen bekannt ist, war die Absicht, zuerst das Picolylmethylalkin, das nur ein asymmetrischer C-Atom enthält, in seine rechts und links Modifikation zu zerlegen, und jede einzelne derselben der Reduktion nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol zu unterwerfen,

---

[1]) Ladenburg, Ber. 22, 2583. Ber. 24, 1671.

wodurch das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom eingeführt wurde.

Die Reaktionsprodukte mussten, wenn bei der Raktion keine Umlagerung eintrat, optisch aktiv sein.

Sie mussten sich aber infolge des zweiten neu eingeführten asymmetrischen C-Atoms in je zwei optisch aktive Modifikationen trennen lassen, welche nicht Antipoden sind. Sie mussten daher auch ungleiches Drehungsvermögen und dadurch verschiedene Eigenschaften zeigen. Die Spaltung des Picolylmethylalkins, welche sowohl mit d-Weinsäure, als auch nach ähnlichen Spaltungsversuchen von Kipping und Pope mit Kampher- und Bromkamphersulfosäure versucht wurden, führten zu einem negativen Ergebnis. Es gelang nicht ein krystallisiertes Produkt zu erhalten; immer hinterblieb ein Syrup, der nach wochenlangem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Genau so verhielt sich das Pipecolylmethylalkin; auch hier konnte, ganz abgesehen davon, dass das Gemisch beider Racemkörper vorlag, die Spaltung also wenig theoretischen Wert gehabt hätte, kein krystallisiertes Produkt erhalten werden.

Nachdem diese Spaltungsversuche gescheitert waren, war in Aussicht genommen, die den Alkinen entsprechenden Aminoverbindungen, welche, wie gezeigt werden wird, schön und leicht krystallisierende Salze liefern, zu spalten und dann durch salpetrige Säure in die Alkine zurückzuführen. Bei der Darstellung derselben ergaben sich jedoch ganz interessante Beobachtungen, so dass der anfangs ins Auge gefasste Weg vorläufig ganz ausser acht gelassen wurde.

Die Darstellung der Amine erfolgte durch Einwirkung von Alkylaminen respektive Ammoniak auf die entsprechenden Halogenderivate, welche aus den Alkaminen durch Erhitzen mit Jod — resp. Bromwasserstoffsäure auf 125° erhalten wurden. In allen Fällen liess sich die Hydroxylgruppe glatt durch Brom oder Jod ersetzen. Da das Pipecolylmethylalkin viel schwieriger zugänglich ist, wie das nächst niedere homologe Picolylalkin C_7H_9NO, wurden die Reaktionsverhältnisse zuerst an dieser Base studiert und dann auf die schwieriger zugängliche Base übertragen.

In der Seitenkette Halogen enthaltende Pyridine wurden zuerst von Knudsen[1]) durch Einwirkung von Brom auf β-Collidin erhalten. Aus dem entstandenen mono-Bromderivat erhielt er durch Kochen mit Wasser das entsprechende Alkin.

Ich schlug den umgekehrten Weg ein. Picolylalkin, wie Picolylmethylalkin liefern beim Erhitzen mit rauchender Halogenwasserstoffsäure die entsprechende Halogenverbindung nachfolgender Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + 2HJ =$$
$$= C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J \cdot HJ + H_2O.$$

Die entstandenen halogenwasserstoffsauren Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisieren daher nicht aus.

Man erhält aber die freien Basen durch Übersättigung mit Potaschelösung in der Kälte, wodurch sie sich als schwere, unangenehm riechende Öle abscheiden, welche auf die Augen- und Nasenschleimhäute stark reizend wirken.

Die freien Basen sind sehr ephemerer Natur.

Lässt man sie bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erleiden sie eine Umwandlung, indem sich die anfangs flüssigen Basen in feste neutral reagierende Körper umlagern.

Diese sind in reinem Zustand schön krystallisierende Substanzen, von derselben Zusammensetzung wie die flüssigen Basen und daher mit diesen isomer. Sie sind jedoch in ihrem Verhalten von letzteren grundverschieden. So sind sie in Wasser im Gegensatz zu den flüssigen Basen sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther und geben mit Silbernitratlösung in der Kälte Fällung von Brom- resp. Jodsilber. Anfangs wurde diese Umwandlung in folgendem Sinne gedeutet:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J = C_5H_4N \cdot CH = CH_2 \cdot HJ,$$

---

[1]) Knudsen, Ber. 25, 2986.

so dass ein jodwasserstoffsaures Vinylpyridin hätte entstehen müssen. Da sich aber beim Übersättigen mit Kali oder Natron nie eine Base, in diesem Falle farbloses Vinylpyridin, abschied, sondern eine starke Rotfärbung und spätere Ausscheidung eines flockigen, roten Farbstoffes auftrat, so musste die Umwandlung in einem anderen Sinne verlaufen sein.

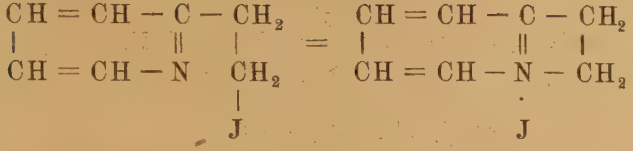
Gerade das Auftreten des Farbstoffes beim Übersättigen mit Kali gab Anlass auf die Bildung von Pyridoniumverbindungen zu schliessen. Es ist bekannt, dass die Jodalkylate des Pyridins und Chinolins durch Erwärmen mit Kali oder feuchtem Silberoxyd Farbstoffe bilden und nicht die freien Pyridoniumhydrate. Derartige Beobachtungen wurden auch von Hofmann, Oechsner de Coninck[1]), Hoogewerff und van Dorp[2]), Decker[3]), Scholtz[4]) u. a. gemacht.

Nun hatten besonders die Arbeiten von Merling „Über das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff[5])", ferner die Synthesen des Pyrrolidins aus δ-Chlorbutylamin und des Piperidins aus ε-Chloramylamins von Gabriel[6]) und die schönen Arbeiten von R. Willstädter[7]) über die Umwandlung halogenhaltiger monocyclischer Tropinbasen in bicyclische Tropanmethylammoniumsalze gezeigt, wie leicht in solchen halogenhaltigen Basen der dreiwertige Stickstoff durch Anlagerung des Halogenalkyls unter Ringschluss in den fünfwertigen Stickstoff durch Bildung von Ammoniumverbindungen übergeht. Es war daher naheliegend eine derartige Reaktion, welche R. Willstädter „intramolekulare Alkylierung" nennt, auch hier anzunehmen, da dieselbe sowohl bei der freien jod- als auch bromhaltigen Base verhältnismässig leicht und ohne

---

[1]) Compt. rend. 102, 1479.
[2]) Rec. trav. chim. 3, 337.
[3]) Ber. 25, 3326.
[4]) Ber. 31, 414.
[5]) Anm. 264, 310.
[6]) Gabriel, Ber. 24, 3231. Ber. 25, 415.
[7]) Willstädter, Anm. 317, 307.

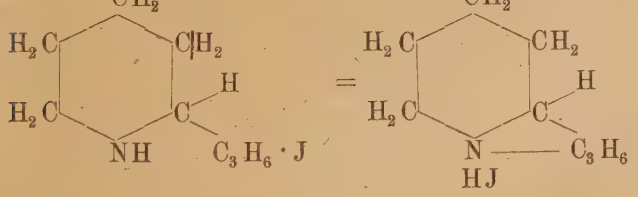
Erwärmung eintritt. Der Vorgang ist demnach so zu formulieren:



Es lagert sich also, ebenso wie Äthyljodid u. a. Alkyljodide, die halogenhaltige Seitenkette unter Ringschluss an den dreiwertigen Stickstoff unter Bildung eines Pyridoniumbromides, respektive Jodides an, welche alle den Jodalkylaten des Chinolins und Pyridins zukommende Eigenschaften zeigen.

So hauptsächlich das bereits erwähnte typische Verhalten gegenüber Alkalien und feuchten Silberoxyd. Man muss daher diese Reaktion in dem Sinne auffassen.

Ein ähnlicher Vorgang „intramolekularer Alkylierung“ wurde von Lellmann[1]) bei der Entstehung des bereits eingangs erwähnten ε-Coniceïns, gewonnen aus Jodconiin durch Abspaltung von Jodwasserstoff, angenommen. Er setzte dabei als wahrscheinlich voraus, dass sich die Hydroxylgruppe im Conhydrin, aus dem das Jodconiin durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Jod erhalten wurde, in der Propylgruppe befinde. Er nahm folgenden Reaktionsverlauf als wahrscheinlich an.



Da nun durch Willstädter[2]) nachgewiesen ist, dass sich die Hydroxylgruppe tatsächlich im Conhydrin in der

[1]) Ann. 259, 200.
[2]) Ber. 34, 3166.

Seitenkette befindet, erschien es von Interesse, die dem Conhydrin zweifellos verwandten synthetisch von A. Ladenburg dargestellten Alkamine, Pipecolylalkin und Pipecolylmethylalkin, welch letzteres ja verschiedentlich als die inaktive Form des Conhydrins angesehen wurde, auf ihr diesbezügliches Verhalten zu untersuchen.

Dabei zeigte sich folgendes: In beiden Alkaminen liess sich die Hydroxylgruppe leicht durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor auf 150° analog wie beim Conhydrin und Pseudoconhydrin durch Jod ersetzen. Die daraus entstandenen Jodhydrate der jodhaltigen Basen zeigten beim Erhitzen mit konzentrirter Natronlauge, behufs Abspaltung von Jodwasserstoff, ganz verschiedenes Verhalten.

Es gelang nicht aus dem Jodid des Pipecolylalkins eine den Coniceïnen entsprechende leicht flüchtige Base in entsprechender Menge zu erhalten.

Dagegen verhielt sich das Jodid des Pipecolylmethylalkins genau so wie das aus dem Conhydrin gewonnene Jodconiin. Bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Pipecolylmethylalkin wurden zwei, durch ihre Löslichkeit in Jodwasserstoffsäure leicht zu trennende jodwasserstoffsaure Jodide erhalten. Das eine ist schwerer löslich wie das andere. Da das Jodid wie das Pipecolylmethylalkin 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, also in zwei racemischen Formen existieren kann, schienen dieselben hier vorzuliegen. Beide wurden getrennt, mit konzentrierter Natronlauge erhitzt und führten zu zwei verschiedenen jodwasserstoffärmeren Basen, die sich sowohl in ihren Siedepunkten, wie in ihren Salzen unterscheiden. Die aus dem schwerer löslichen Jodhydrat entstandene Base vom Sp. 150—154° wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen, was bei der anderen vom Sp. 158—161° noch vorbehalten bleibt, da sie immer in geringerer Menge entsteht.

Die erstere Base zeigte die Zusammensetzung der Coniceïne und erwies sich als tertiär, ebenso wie das aus dem Jodconin entstandene ε-Coniceïn, mit dem sie viel Ähnlichkeit zeigt. Eine tertiäre Base kann indessen aus

diesem Jodid durch Abspaltung von Jodwasserstoff nur nach folgender Gleichung entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \quad\ | \\ CH_2 - CH_2 - N \quad CH - CH_3 \\ \qquad\qquad\ H \quad\ J \end{array} + NaOH =$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \quad\ | \\ CH_2 - CH_2 - N - CH - CH_3 \end{array} + NaJ + H_2O,$$

da der Wasserstoff der Imidgruppe auf jeden Fall austreten muss.

Es ist dies also auch ein Fall intramolekularer Alkylierung, durch welche man zu bicyclischen Systemen, bestehend aus einem 6 und 4 Ring gelangt, in welchen der Stickstoff beiden Ringsystemen gemeinsam ist. Hier ist also die von Lellmann bei der Bildung von ε-Coniceïn angenommene Reaktion verwirklicht.

Aus der grossen Ähnlichkeit dieser Base mit dem isomeren ε-Coniceïn $C_8H_{15}N$, welches ebenfalls tertiärer Natur und gesättigt ist, lässt sich nun der Schluss ziehen, dass der von Lellmann angedeutete Reaktionsverlauf bei der Entstehung des ε-Coniceïns aus Jodconin tatsächlich in dieser Weise erfolgt u. z. aus folgenden Gründen: Da sich die Hydroxylgruppe im Conhydrin und Pseudoconhydrin wie Willstädter gezeigt hat, in der Seitenkette befindet, so kommen für das Conhydrin und Pseudoconhydrin nur noch folgende Strukturformeln in Betracht:

1.) $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2(OH)$
2.) $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_3$
3.) $C_5H_{10}N \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot$

Alle drei Alkamine sind synthetisch dargestellt worden und bekannt, allerdings nur in ihren optisch inaktiven Formen.

Die erste Formel entspricht dem Lupetidylalkamin $C_8H_{17}NO$, welches von Ladenburg und Adam[1]) durch

[1]) Ladenburg und Adam, Ber. 24, 1671.

Reduktion des α-Lutidylalkamins dargestellt wurde; letzteres erhielt A. Ladenburg durch Condensation von α-Äthylpyridin mit wässrigem Formaldehyd.

Die 2. Formel entspricht dem Pipecolylmethylalkin, welches in 2 stereoisomeren Formen möglich ist, die aber noch nicht getrennt wurden.

Die 3. Formel kommt dem von Engler und Bauer[1]) dargestellten α-Äthylpiperidylalkamin zu. Dieses Alkin wurde auf ganz anderem Wege wie die bisher besprochenen Alkamine gewonnen; nämlich durch Reduktion des α-Propionylpyridins, dass durch Destillation eines Gemisches von picolinsaurem mit propionsaurem Kalk entsteht, erhält man α Äthylpyridylalkamin, welches der Reduktion nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol unterworfen, das α-Äthylpiperidylalkamin liefert.

Dieses Alkin ist in zwei stereoisomeren Formen (Schmelzpkt. 99—100° und 70—71°) — bedingt durch die beiden asymetrischen Kohlenstoffatome — bekannt.

Der Siedepunkt liegt bei 213—218°;
Der des Pipecolylmethylalkins bei 224—228°,
des Lupetidylalkins „ 232—234°
des Conhydrins „ 225—226°
des Pseudoconhydrins „ 229—231°.

Vergleicht man die Siedepunkte der natürlichen Alkine mit den synthetisch dargestellten, so findet man die grösste Ähnlichkeit mit dem Pipecolylmethylalkin. Die Differenzen in den Schmelzpunkten kommen nicht in Betracht, da das Pipecolylmethylalkin ein Gemisch stereoisomer Formen darstellt, also kein einheitlicher Körper ist, und ausserdem die natürlichen Alkamine optisch aktiv sind.

Pipecolylmethylalkin schmilzt nach Ladenburg bei 45°—47°.
Conhydrin bei 118°.
Pseudoconhydrin bei 101—102°.

Ersetzt man nun in den drei möglichen oben aufgestellten Formeln die Hydroxylgruppe durch Jod, wie es

[1]) Engler und Bauer, Ber. 24, 2530 27, 1775.

beim Conhydrin durchgeführt wurde, und spaltet dann Jodwasserstoff ab, so kann man nur dann zu gesättigten, tertiären Coniceïnen gelangen, wie es das ε-Coniceïn ist, wenn der Wasserstoff der Imidgruppe mit dem Jod als Jodwasserstoff unter Ringschliessung austritt. Nach Formel 1) würde daher ein fünf-, nach 2) ein vier- und nach 3) ein dreigliederiger Ring gebildet.

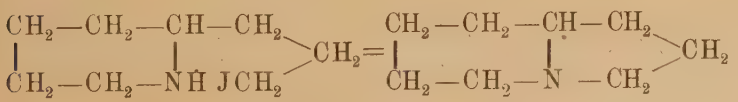
Die Wahrscheinlichkeit einer Dreiringbildung ist keine grosse, da bekanntlich der dreigliederige Ring des Di-Methylenimins[1]) schon in der Kälte durch Bromwasserstoff und schwefelige Säure gelöst wird, während ε-Coniceïn eine recht beständige Verbindung ist.

Der viergliederige Ring nach Formel 2), der aus dem Pipecolylmethylalkin entstehen würde, lässt sich wie oben gezeigt, leicht durch Abspaltung von Jodwasserstoff aus der Jodbase gewinnen.

Der fünfgliederige Ring würde sich natürlich noch leichter bilden und beständiger sein, da ja die Neigung zur Bildung fünfgliederiger Ringe am grössten ist

Ein derartiger Versuch liegt beim α-Lupetidylalkin bereits vor.

Ladenburg und Adam[2]) erhielten durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor auf α-Lupetidylalkin ein nicht krystallisierendes Jodhydrat einer jodhaltigen Base, welches beim Destillieren mit Kali, Jodwasserstoffsäure abspaltet und zu einer leicht flüchtigen Base von der Zusammensetzung des Allylpiperidins resp. Coniceïns führte. Über die Natur dieser Base liegen keine weiteren Angaben vor, doch vermute ich, dass auch hier eine tertiäre Base unter Schliessung des Fünfringers entstanden ist:



[1]) Gabriel, Ber. 21, 1049.
[2]) Ber. 24, 1673.

Nun hat aber R. Willstädter gezeigt, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass dem Conhydrin die Konstitution des α-Lupetidylalkins zukommt, da dasselbe jedenfalls eine Carbonsäure $C_5H_9NH.CH_2.CH_2.COOH$ liefern würde, nicht aber wie Conhydrin und Pseudoconhydrin α-Pipecolinsäure. Aber auch das Verhalten gegen Jodwasserstoff spricht nicht für eine Strukturidentität mit Lupetidylalkin, da dasselbe kein krystallisiertes Jodhydrat der dem Alkin entsprechenden Jodbase liefert, während dies beim Pipecolylmethylalkin genau wie beim Conhydrin und Pseudoconhydrin der Fall ist.

Aber auch die leichte Überführung des Conhydrins in das Pseudoconhydrin, welche für die Fähigkeit in 2 stereoisomeren Formen zu existieren spricht, steht nicht mit der Formel des Lupetidylalkins in Einklang, da dieselbe nur ein asymmetrischer C-Atom enthält, also eine Umwandlung in eine stereoisomere inaktive Modifikation ausgeschlossen erscheint.

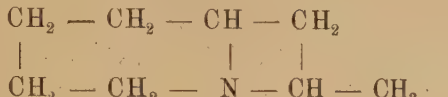
Dagegen ist es leicht denkbar, dass das Conhydrin die aktive Form der einen racemischen Base, das Pseudoconhydrin die aktive Komponente der anderen racemischen Base des Pipecolylmethylalkins vorstellt, das ja in 2 stereoisomeren Formen existieren muss, da es 2 asymmetrische C-Atome enthält.

Es sprechen daher die meisten Tatsachen zu gunsten der von Ladenburg zuerst ausgesprochenen Ansicht, dass das Conhydrin mit dem Pipecolylmethylalkin strukturidentisch aber von verschiedener Konfiguration sei.

Da die Spaltung beim Pipecolylmethylalkin missglückt war, erschien es von Interesse, die daraus gewonnenen, Coniceïne diesbezüglich zu untersuchen, da es dadurch möglich war, zu einem aus dem aktiven Conhydrin gewonnenen, ebenfalls optisch aktiven Coniceïn zu gelangen, wodurch die oben ausgesprochene Ansicht der chemischen Gleichheit der Alkamine erwiesen wäre.

Die bicyclische coniceïnartige Base musste nach oben festgestellter Formel ebenfalls in zwei inaktiven, racemischen

und vier optisch aktiven Formen existenzfähig sein, da sie 2 asymmetrische C-Atome enthält.



Es wurde bereits erwähnt, dass aus den beiden verschiedenen Jodhydraten zwei verschiedene coniceïnartige Basen erhalten wurden, die als die beiden racemischen Formen betrachtet werden, obzwar die genauere Untersuchung der zweiten Base noch nicht abgeschlossen ist.

Die aus dem schwerer löslichen Jodhydrate erhaltene, bei 150—154° siedende Base, liess sich bei einem Spaltungsversuch mit d-Weinsäure in zwei durch ihre Löslichkeit verschiedene Salze spalten u. z. zeigte die aus dem zuerst krystallisierenden Salze frei gemachte Base Rechtsdrehung, die aus dem Syrup Linksdrehung. Die genaueren Versuche über den Grad der Ablenkung, konnten vorläufig wegen der inzwischen ausgegangenen geringen Menge Materials nicht durchgeführt werden, sollen aber weiter verfolgt werden.

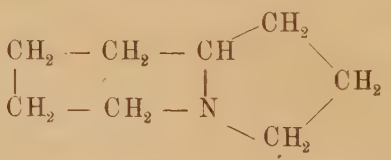
Auch die Untersuchung und Spaltung der bei 158—161° siedenden Base wird vorbehalten.

Wenn man die Eigenschaften der beiden aus dem Conhydrin gewonnenen tertiären Coniceïne, nämlich das durch direkte Entziehung von Wasser mittelst rauchender Salzsäure gewonnene α-Coniceïn Sp. 158° und das aus dem Jodconin gewonnene ε-Coniceïn, Sp. 151 –152° mit denen der beiden aus Pypecolylmethylalkin gewonnenen Coniceïne I Sp. 150—154, II. Sp. 158—161° vergleicht, so findet sich sowohl in den Siedepunkten als auch in den Salzen vielerlei Ähnlichkeiten, auf die bei den betreffenden Salzen hingedeutet wird. Es gleicht das aus Jodconin gewonnene ε-Coniceïn, der ebenfalls aus dem Jodid des Alkins gewonnenen niedriger siedenden Base, dagegen das durch Wasserabspaltung mit rauchender Salzsäure gewonnenen α-Coniceïn der höher siedenden Base. Nun hat schon

Lellmann[1]) die auffallende Tatsache, dass das Conhydrin bei direkter Entziehung von Wasser eine andere tertiäre Base liefert, als wenn zuerst Hydroxyl durch Jod ersetzt und dann Jodwasserstoff abgespalten wird, als eine bei der hohen Temperatur von 220° evtl. stattfindende Umlagerung angesehen und die Möglichkeit einer optischen Isomerie zwischen α und ε-Coniceïn in Betracht gezogen. Fände nun die Umlagerung an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom statt, so müsste die neu entstandene Base mit einer der Componenten des andern Racemkörpers identisch sein. z. B.: (— —) lagert sich um in (— +), wobei die Umlagerung nur an einem asymmetrischen C-Atom stattfinden würde.

Dies würde nun bezüglich der Siedepunkte, die ja hier nur in Betracht kommen zutreffen; denn wenn das ε-Coniceïn mit einem Spaltungsprodukt der niedriger siedenden Base identisch wäre, müsste das Umwandlungsprodukt, also das α-Coniceïn, mit einem der Spaltungsprodukte des anderen Racemkörpers identisch sein, also der höher siedenden Base entsprechen, was zutrifft.

Wenn das Conhydrin mit Lupetidylalkin strukturidentisch wäre, so müsste das von Ladenburg und Adam aus der dem Alkin entsprechenden Jodbase durch Abspaltung von Jodwasserstoff dargestellte Coniceïn, wenn es sich als tertiär erweisen sollte, was wahrscheinlich ist, die inaktive Form des ε-Coniceïns sein. Hier wären nur zwei aktive Formen denkbar, da nur ein asymmetrisches C-Atom vorhanden ist.

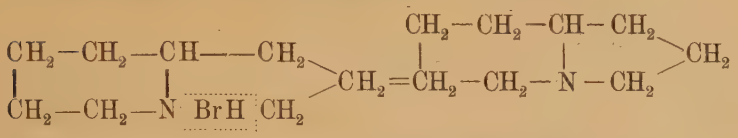


Hier ist also eine Umlagerung in dem oben angedeuteten Sinne unmöglich, da alle beiden optisch aktiven Formen denselben Siedepunkt wie die inaktive Base haben.

[1]) Lellmann, Anm. 259, 207.

Es ist daher auch nicht wahrscheinlich, dass eines dieser Spaltungsprodukte mit dem ε- oder α-Coniceïn identisch ist.

Vielmehr ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass eines der beiden evtl. Spaltungsprodukte mit der zuerst von Hofmann aus dem am N-bromierten Coniin durch Bromwasserstoffabspaltung dargestellten, später von Lellmann als δ-Coniceïn bezeichneten Base identisch ist, wenn die von Lellmann angenommene Konstitution richtig ist. Das δ-Coniceïn ist ebenfalls tertiärer Natur, gesättigt und optisch aktiv und erhielt auf Grund dieser Eigenschaften von Lellmann folgende ihm wahrscheinliche Konstitution,



welche mit der oben aufgestellten Formel identisch ist.

Durch diese theoretischen Ausführungen wurden eine Menge interessanter Fragen aufgeworfen, durch deren experimentelle Lösung unzweifelhaft Licht in die schon so lange unaufgeklärte Klasse des Conhydrins und der Coniceïne gebracht werden wird.

Experimenteller Teil.

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf α-Picolylalkin.

Das α-Picolylalkin wurde nach den Angaben A. Ladenburgs[1]) dargestellt.

Aequimolekulare Mengen von α-Picolin, aus dem käuflichen durch Auffangen der zwischen 128°—132° übergehenden Fraktion gewonnen — und Paraformaldehyd wurden mit der Hälfte des Gesamtgewichtes Wasser verdünnt und im Digestor zehn Stunden auf 120—125° erhitzt. Dann wurde der nur schwach gefärbte Inhalt desselben nach Zusatz einiger Tropfen Natron durch Destillation mit Wasserdampf vom unveränderten Picolin befreit und auf dem Dampfbade eingedampft, bis der Geruch nach Aldehyd verschwunden war. Der Rückstand wurde mit viel Natron versetzt, die entstandene Base durch vielfach wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform extrahiert und über festem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernung des Chloroforms wurde der Rückstand zweimal im Vakuum destilliert. Farbloser, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Äther schwer löslicher Syrup, der unter 15 mm. Druck bei 120—121° siedet.

Die Ausbeute an reiner Base betrug ca. 20% des angewandten Picolins, war jedoch erheblich geringer wenn die Temperatur unter 120° oder über 130° war.

[1]) Anm. 301, 124.

Durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Picolylalkin lässt sich die Hydroxylgruppe leicht durch Jod ersetzen nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + HJ =$$
$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J + H_2O \cdot$$

Zur Ausführung dieser Reaktion verfährt man folgendermassen.

Picolylalkin wird mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas roten Phosphor im geschlossenen Rohr bei 120—125° durch 8—10 Stunden erhitzt. Der schwach gefärbte Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, filtriert und dadurch vom unangegriffenen Phosphor getrennt. Die klare Lösung mit konzentrierter Potaschelösung unter steter Kühlung versetzt, wodurch sich, nachdem Neutralisation eingetreten, das Jodid als spezifisch schweres, schwach gelbliches Öl am Boden abscheidet. Die ausgeschiedene Base durch Schütteln mit Äther extrahiert und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Verdunstet man den Äther im Vakuum, so hinterbleibt die Base als leichtflüssiges, gelbliches Öl, das in Wasser schwer, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich ist und einen eigenartigen, unangenehmen Geruch besitzt. Sie wirkt stark reizend auf die Epidermis, insbesonders auf die Nasen und Augenschleimhäute. Die freie Jodbase kann nicht destilliert werden, da sie sowohl bei gewöhnlichem Druck, als auch im Vakuum, durch Erwärmen eine Umwandlung in einen schön krystallisierenden, festen Körper erleidet, mit welchem sie isomer ist.

Die Zusammensetzung der Base wurde durch Analyse ihrer Salze ermittelt. Das salzsaure uud jodwasserstoffsaure Salz sind in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und eignen sich wenig zur Analyse, da sie schwer zu reinigen sind.

Das Pikrat

$$C_7H_8N \cdot J \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot (OH)$$

erhält man aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung in Form eines schwer

löslichen, krystallinischen Niederschlag. Aus heissem Benzol umkrystallisiert, in stark lichtbrechenden kurzen Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Schmpt. 111°—112°.

0.2005 g. ergaben:

21 cm³. N bei 754 mm. Druck und 14° C.

= 12.22 % N gef.

12.12 % N ber.

Platindoppelsalz.

$(C_7H_8N \cdot J \cdot HCl)_2 PtCl_4$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in Form eines dunkelroten, fein krystallisierten Niederschlages aus. Beim Umkrystallisieren zersetzt es sich. Das direkt ausgefallene mit Alkohol und Äther gewaschene Salz erwies sich als analysenrein.

Es bräunt sich bei 148 und schmilzt unter Zersetzung bei 149°—150°.

Die Analyse ergab einen für obige Formel stimmmenden Gehalt an Platin.

22.18 % gef.

22.25 % Pt ber.

Das Jodid wurde bereits von Wilhelm Königs und Gustav Hoppe[1]) dargestellt, indem sie ein Gemisch von α-Picolylalkin, roten Phosphor und konstant siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler kochten. Nähere Angaben über die Eigenschaften der isolierten Base, sowie ihrer Salze liegen nicht vor.

Umwandlung der flüssigen jodhaltigen Base in ein festes Pyridoniumjodid.

[1]) Ber. 35, 1343.

Im vorhergehenden Teile wurde bereits auf die ephemere Natur der freien Jodbase hingewiesen.

Erwärmt man die ölige Base eine Zeitlang auf dem Wasserbade, so bemerkt man wie dieselbe zusehends zähflüssiger wird; es entsteht ein Syrup, in welchem eine Trübung bemerkbar ist. Beim Rühren wird die Masse immer dicker und endlich teigartig. Setzt man nun Alkohol zu, so geht der flüssige noch unveränderte Teil in Lösung, während sich ein anderer Teil flockenartig abscheidet. Letzterer in heissem Wasser gelöst, krystallisiert beim Erkalten in schönen, schwach gelblichen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Diese Umwandlung erfolgt auch, allerdings langsamer, wenn man die freie Base einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Sie wird mit der Zeit völlig fest. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man dieselben schönen Krystalle. Nach dreimaligen Umkrystallisieren wurde der Körper einer Analyse unterzogen, die auf die Formel des flüssigen Jodids stimmte.

Schmpkt. 211—213°.

9.1750 g. ergaben:

0.2310 g. CO_2

0.0584 „ H_2O

0.1507 g. Substanz ergaben:

8.3 cm^3 Stickstoff bei 15.5° und 741 mm. Druck.

0.1824 g. ergaben

0.1826 g. AgJ

Auf die Formel C_7H_8NJ

ber.:	36.05 % C	36.00 % gef.
	3.43 % H	3.73 %
	6.01 % N	6.31 %
	54.4 % J	54.1 %

Der entstandene feste Körper ist daher mit der flüssigen Jodbase isomer und verhält sich vollständig verschieden von jener. So ist derselbe leicht in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Äther, während dies bei dem flüssigen Jodide gerade umgekehrt der Fall ist. Die wässerige Lösung reagiert

neutral und gibt mit Silbernitrat eine direkte Fällung von AgJ die quantitativ ist, wie durch vergleichende Jodbestimmung nach Carius und durch direkte Fällung gefunden wurde. Aus dem ganzen Verhalten dieses Körpers musste man zunächst auf ein jodwasserstoffsaures Salz schliessen, das durch intramolekulare Umwandlung aus der flüssigen Base entstanden war, ein Vorgang wie er ganz analog von Hofmann[1]) beim Jodconïn beobachtet wurde, welches sich beim Erhitzen in ein jodwasserstoffsaures Salz nach der Gleichung:

$$C_8H_{16}J \,.\, N = C_8H_{15}N \,.\, HJ$$

umlagert.

Hier ergaben sich bei einer ähnlich zusammengesetzten Base analoge Erscheinungen, so dass man zur Annahme einer Umwandlung in ein jodwasserstoffsaures Salz gedrängt wurde. In diesem Falle musste bei dieser Annahme jodwasserstoffsaures Vinylpyridin nach folgendem Schema entstehen:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2J = C_5H_4N \cdot CH = CH_2 \cdot HJ$$

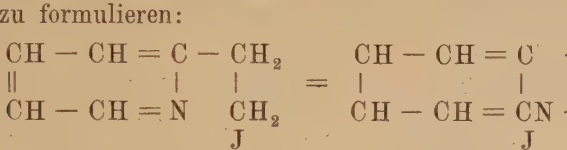
Der durch Umwandlung entstandene Körper sollte daher beim Übersättigen mit Alkali farbloses Vinylpyridin als Base abscheiden. Dies war nun keineswegs der Fall, sondern die wässrige Lösung färbte sich auf Zusatz von Alkali rot und bei starker Konzentration schieden sich braunrote Flocken eines Farbstoffes aus. Eine Abscheidung von Vinylpyridin war nicht zu sehen, obgleich sich das letztere aus seinen Salzen leicht und farblos abscheidet. Die Umwandlung musste daher in einem anderen Sinne verlaufen sein. Gerade das Auftreten des Farbstoffes beim Übersättigen mit Kali gab Anlass auf die Bildung von Pyridoniumverbindungen zu schliessen. Es ist bekannt, dass die Jodalkylate des Pyridins und Chinolins durch Erwärmen mit Kali oder feuchtem Silberoxyd Farbstoffe bilden und nicht die freien Pyridoniumhydrate. Derartige Beobachtungen

[1]) Hofmann, Ber. 18, 5 u. 109.

wurden gemacht von Oechsner de Coninck[1]), Hoogewerff und von Dorp[2]), Decker[3]), Scholtz[4]) u. a.

Auch ist, wie bereits im theoretischen Teil näher ausgeführt wurde, bekannt, wie leicht in halogenhaltigen Basen der dreiwertige Stickstoff durch Anlagerung des Halogenalkyls in den fünfwertigen Stickstoff durch Bildung von Ammoniumverbindungen übergeht.

Es war daher naheliegend eine derartige Reaktion, welche R. Willstädter „intramolekulare Alkylierung“ nennt, auch hier anzunehmen, da dieselbe verhältnismässig leicht und ohne Erwärmung eintritt. Der Vorgang wäre demnach so zu formulieren:



Es lagert sich ebenso wie Äthyljodid u. a. Alkyljodide, die halogenhaltige Seitenkette unter Ringschluss an den dreiwertigen Stickstoff unter Bildung eines Pyridiniumjodides, welches alle den Jodalkylaten des Pyridins und Chinolins zukommenden Eigenschaften, insbesonders das typische Verhalten gegenüber Alkalien zeigt. Man muss daher diese Reaktion in dem Sinne auffassen.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Picolylalkin.

Von Interesse erschien es festzustellen, ob auch Bromwasserstoff in anologer Weise auf das Alkin einwirke.

Behufs Darstellung des Bromids wurde Picolylalkin mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenem Rohr auf 125°

---

[1]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. 102, 1479.
[2]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim., 3, 337.
[3]) Decker, Ber. 25, 3326.
[4]) Scholtz, Ber. 31, 414.

durch 8—10 Stunden erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der verdünnte Inhalt wurde filtriert und unter Kühlung mit Pottaschelösung übersättigt. Es bildet sich eine Trübung, die sich bald klärt, indem sich ein spezifisch schweres, gelb-braunes Öl am Boden absetzt. Man schüttelt 3 mal mit Äther aus und trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Verdunstet man den Äther an der Luft, oder besser im Vakuum, so hinterbleibt die bromhaltige Base als gelb-braunes, leichtflüssiges Öl von eigenartigem die Schleimhäute stark reizenden Geruch. Die Base kann nicht durch fraktionierte Destillation gereinigt werden, da sie sich selbst unter vermindertem Druck, ebenso wie die jodhaltige Base, umlagert. Man kann sie jedoch ziemlich rein erhalten, wenn man mit Wasserdämpfen destilliert, mit denen sie sehr leicht ohne wesentliche Zersetzung flüchtig ist; doch darf die Menge der angewandten Base nicht zu gross sein, da sich sonst ein Teil derselben unter grosser Wärmeentwicklung explosionsartig in den isomeren Körper umlagert. Das Bromid ist sehr leicht flüchtig und die Destillation bald beendet. Es schwimmt als wasserklares Öl am Boden des Destillats und lässt sich leicht durch Äther extrahieren. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Base als farbloses, leicht flüssiges Öl, das schwerer wie Wasser ist. In Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und Äther.

Ausbeute: aus 15 g. Alkin — 20 g. Bromid.

Das so gereinigte Bromid einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen zeigte folgendes Verhalten. Bei 80—85° unter verminderten Druck ging ein geringer Teil als farblose Flüssigkeit über, während sich der grössere Teil im Fraktionskölbchen unter schwacher Bräunung in einen dicken Syrup umwandelt, der nach dem Erkalten fest wurde und glatt in Wasser löslich war. Der geringe Anteil des Destillats wandelte sich nach dreitägigem Stehen in das Pyridoniumbromid um. Eine Brombestimmung des durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Bromids

C_7H_8BrN, gab einen auf das Bromid annähernd stimmenden Gehalt an Brom.

Nach Carius:

0.3666 g. = 0.3671 g. AgBr

gef. 42.31% ber. 43.00%

Stickstoffbestimmung:

0.1894 g. = 13.00 cm. N bei 762.8 mm. 18° C.

gef. 7.95% N ber. 7.53% N.

So unbeständig die freie Base ist, lässt sie sich in Form ihrer Salze lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zerfliesslich, eignen sich daher nicht zum Analysieren.

Platindoppelsalz.

$(C_7H_8Br \cdot N \cdot HCl)_2PtCl_4$

Das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid sofort einen fleischfarbigen amorphen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Er erwies sich nach genügendem Waschen und Trocknen als analysenrein:

Schmpkt. 171°—172°

0.2105 g. = 0,0529 g. Pt.

25.10% gef. 24.9 ber.

Pikrat.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$

Die ätherische Lösung mit einer solchen von Pikrinsäure versetzt, liefert eine gelbe Trübung, die sich bald unter Abscheidung von Krystallen an den Wänden klärt. Man krystallisiert vorteilhaft aus Benzol um, da es in kalten Benzol kaum, in heissen leicht löslich ist, wobei es zum Teil schmilzt. Beim ruhigen, ganz langsamen Erkalten scheidet es sich in prächtigen rosettenförmig angeordneten langen, gelben Spiessen aus.

Schmpkt. 95°—96°

Analyse: 18.88% Br gef:

19.25% „ ber:

Umwandlung des flüssigen Bromids in das isomere Pyridiniumbromid.

$$C_5H_4N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br = \begin{array}{l} CH = CH - C - CH_2 \\ | \qquad\quad \| \quad | \\ CH = CH - N - CH_2 \\ \qquad\quad\ \ Br \end{array}$$

Lässt man die freie Base 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so bemerkt man, dass das anfangs leicht flüssige Öl konsistenter geworden ist; gleichzeitig ist eine Trübung entstanden, welche von Krystallen herrührt, die den Syrup durchsetzen. Rührt man mit einem Glasstabe, so bemerkt man die Zunahme der Trübung und der ausgeschiedenen Krystalle, bis die Masse zäh und dick geworden ist, ohne dass der Geruch nach dem Bromid vollständig verschwunden wäre. Rührt man mit Alkohol an, so scheiden sich weisse Flocken eines unlöslichen festen Körpers ab, während ein Teil, das noch nicht veränderte Bromid, in Lösung geht. Man filtriert, wäscht mit Alkohol und Äther nach und erhält so als Rückstand ein schneeweisses Pulver. Löst man dieses in wenig kaltem Wasser und setzt solange Alkohol zu bis Ausscheidung von kleinen Nadeln erfolgt, löst diese wieder durch Erwärmen auf, so scheiden sich beim ruhigen Erkalten prachtvolle, farblose grosse Spiesse aus, die teilweise federartige Struktur zeigen.

Dieselbe Umwandlung erleidet das flüssige Bromid, in konzentrierter alkoholischer sowie ätherischer Lösung. Aus 9 g. flüssigem Bromid, in ungefähr der gleichen Menge Alkohol gelöst, entstanden nach 2—3 wochenlangen Stehen 6—7 g. des reinen Umwandlungsproduktes. Es scheidet sich aus der Lösung ein weisses körniges Pulver ab, das nach dem Umkrystallisieren die oben beschriebenen Krystalle bildet. Die Analyse stimmte auf das Pyridoniumbromid mit 1 Molekül Krystallwasser.

$$C_7H_8NBr + H_2O.$$

Das Krystallwasser geht bei 100° leicht weg. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 226—227°. 0.3958 g. verloren nach dem Trocknen bei 100° 0.0351 g. H_2O.

= 8.86% H_2O gef.
8.83% „ ber.

Die wässrige, schwach salpetersaure Lösung gibt beim Kochen mit Silbernitrat direkt quantitative Fällung von Bromsilber.

0.4175 g. = 0.3908 g. Ag Br
39.80 % Br gef.
39.21 % „ ber. auf $C_7H_8NBr + H_2O$.

II. 0.1320 g. bei 105° getrocknet.
0.1315 g. Ag Br
% Br = 42.50 gef.
43.00 ber. auf C_7H_8NBr.

Das Pyridoniumbromid ist in kaltem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Äther unlöslich. Es verhält sich ganz analog wie das entsprechende Jodid.

Alkalien färben die wässrige Lösung rot, bei stärkerer Konzentration scheiden sich rotbraune Flocken eines Farbstoffes aus, der in Säuren mit gelber Farbe löslich ist. Mit feuchtem frisch gefällten Silberoxyd findet Umsetzung zu Bromsilber statt, während das Filtrat basisch reagiert. Es ist tief rot gefärbt und zeigt in einiger Verdünnung bordeauxrote Färbung, die mit Säuren in hellgelb umschlägt und durch Alkalien wieder hervorgerufen wird. Auch hier tritt das typische Verhalten der Jodalkylate des Pyridins und Chinolins hervor und man kann wohl mit Recht auf die Bildung wahrer Pyridoniumkörper schliessen.

Neben dieser Umwandlung des flüssigen Bromids in das feste Pyridoniumbromid scheint auch noch eine andere Reaktion zu verlaufen. Dampft man nämlich die von dem ausgeschiedenen Pyridoniumbromid filtrierte Lösung ein, so hinterbleibt ein rotbrauner Syrup aus welchem noch etwas Pyridoniumbromid in Nadeln auskrystallisiert, die man durch Auflösen des Syrups in Alkohol und filtrieren trennen kann. Die alkoholische Lösung eingedampft bildet einen Syrup, der nach wochenlangen Stehen nicht krystallisierte. Derselbe ist zum Unterschiede von dem flüssigen Jodid sehr leicht in Wasser löslich und löst sich auch im Gegen-

satz zu dem Pyridoniumbromid leicht in Alkohol. Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat direkte Fällung von Bromsilber und mit Alkalien übersättigt, Ausscheidung einer Base, die den typischen Geruch nach Vinylpyridin zeigt. Es scheint also auch nebenbei eine Umwandlung in folgendem Sinne zu verlaufen:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br = C_5H_4N \cdot CH = CH_2 \cdot HBr$$

also bromwasserstoffsaures Vinylpyridin zu entstehen. Die Umwandlung in diesem Sinne scheint begünstigt zu sein, wenn man die Umlagerung durch Erwärmen beschleunigt, da sich dann stets mehr von dem Körper bildet, als wenn man die Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt. Jedoch lagert sich das flüssige Bromid der Hauptmenge nach immer in das Pyridoniumbromid um.

Bildung des Pyridoniumjodids aus dem Bromid.

Setzt man zu der wässrigen Lösung des Pyridoniumbromids Jodkaliumlösung, so fällt bei längerem Stehen ein fein krystallisierter Körper aus. Man filtrit, wäscht mit kaltem Wasser nach und krystallisiert aus heissem Wasser um. Es setzen sich büschelförmig verwachsene, schwach gelbliche Spiesse an, welche dem Pyridoniumjodid entsprechen. Die Umwandlung erfolgt fast vollständig, da das Jodid in kalten Wasser schwer löslich ist. Man kann also auch auf diesem Wege zu dem Pyridoniumjodid gelangen.

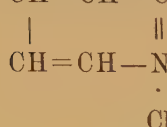
Analyse: $C_7H_8N \cdot J$

0.1660 g = 0.1673 g AgJ
= 54.45 % J gef.
54.50 % „ ber.

0.2321 g = 0.0770 g. H_2O = 3.68 % H
0.3054 „ CO_2 = 35.84 % C

gef.:		ber.:	
54.45 %	J		54.50 % J
3.68 %	H	„	3.44 % H
35.84 %	C	„	36.05 % C

Das Pyridoniumchlorid.



Digeriert man eine wässrige Lösung des Bromids mit frisch gefälltem, feuchtem Silberchlorid unter schwachem Erwärmen, so ist nach 3stündigem Stehen die Umwandlung in das Pyridoniumchlorid erfolgt. Man saugt von dem Halogensilber ab und dampft die farblose Lösung ein. Das Chlorid ist in Wasser äusserst leicht löslich; auch leichter in Alkohol wie das Bromid. Aus absolutem Alkohol erhält man es in gut ausgebildeten verwachsenen Prismen, die in ihrer Form dem Jodid ähnlich sind. Es enthält ein Mol. Krystallwasser. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 175° C. Analyse:

$C_7H_8NCl + H_2O$.

0.0993 g. verloren bei 110°.
0.0110 g. H_2O
11.08 % H_2O gef.
11.28 % „ ber.
0.2701 g. Substanz gaben:
0.2411 g. Ag Cl
22.08 % Cl gef.
22.24 % Cl ber.

Der Chlorgehalt wurde durch direkte Fällung der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

Platindoppelsalz.

$(C_7H_8NCl)_2PtCl_4$

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung fällt das Platinsalz als feines, amorphes Pulver aus, das in Wasser unlöslich ist und leicht durchs Filter geht. Es konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Es verkohlt bei 262° ohne zu schmelzen.

Gehalt an Pt gef.: 30.93 %
ber.: 31.32 %

Einwirkung von Alkylaminen auf die flüssige bromhaltige Base.

In der Seitenkette amidierte Pyridinbasen wurden bereits von P. Knudsen[1]) durch Einwirkung von Aminen auf Bromcollidin gewonnen. Bei folgenden Versuchen wurde derselbe Weg eingeschlagen. Das aus Picolylalkin durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene flüssige Bromid wurde mit den entsprechenden Aminen im geschlossenen Rohr auf 100—120° erhitzt, wobei glatt ein Austausch des Broms gegen den entsprechenden Alkylaminrest stattfindet.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + R_2NH =$$
$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2NR_2 \cdot HBr.$$

Die Reaktion wurde zuerst am Diäthylamin studiert, da hier nur ein einziges Reaktionsprodukt entstehen konnte, während bei primären Aminen leicht Gemische von sec. und tertiären Basen sich bilden.

α-Diäthylaminoäthylpyridin.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

Das flüssige Bromid, aus der ätherischen Lösung durch Abdunsten des Äthers im Vakuum gewonnen, wird mit etwas mehr als der molekularen Menge Diäthylamin in der fünffachen Menge absoluten Alkohol gelöst; es findet keine Erwärmung und Reaktion statt. Man erhitzt im geschlossenen Rohr bei 100° durch 10—12 Stunden. Nach dem Erkalten ist die Röhre von einer Menge glänzender farbloser Blättchen erfüllt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Man filtriert von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Diäthylamin und destilliert den Alkohol ab. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und setzt solange Weinsäure zu, bis die Lösung eben schwach sauer reagiert. Die Diäthylaminbase ist vollständig in Lösung gegangen,

[1]) Ber. 25, 2986.

während die schwach basischen bromhaltigen Nebenprodukte ungelöst bleiben und durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther entfernt werden können. Das weinsaure Salz wird mit Alkali zerlegt, wodurch sich die freie Base als rotbraune Schicht abscheidet. Die Base wird mit Äther extrahiert und mit geschmolzenem Kali getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers fraktioniert. Die Hauptmenge sott bei 229°—232° uncorg. Die Base war schwach gelb, leichtflüssig und von starken, durchdringendem Geruch, der beim Stehen im Vakuum verschwand und in einen nicotinähnlichen überging. Da vermutet wurde, dass bei der hohen Temperatur eine Abspaltung von Diäthylamin eintritt, wodurch der stechende Geruch erklärlich war, wurde die Base im Vakuum destilliert und so als eine farblose, bei 115—116° und 13 mm. Druck siedende Base erhalten, die den Geruch nach Nicotin zeigt. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich, ist eine zweisäurig, ditertiäre Base und liefert zwei Reihen von Salzen. Ausbeute:

Aus 15 g. Bromin 8—9 g. Base.

Analyse: $C_8H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$

0.1478 g. = 0.1363 g. H_2O

0.4006 g. CO_2 = 73.90 % C 74.16 % ber.

gef. 10.24 % H 10.11 %

Das salzsaure Salz konnte weder aus Wasser noch Alkohol seiner leichten Löslichkeit wegen erhalten werden. Dagegen aus einer absolut alkoholischen Lösung auf Zusatz von trocknem Äther als nicht ganz rein weisses Pulver gefällt werden. Es ist sehr zerfliesslich, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. Schmpkt. 172—173°.

Platinsalz.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot 2\,HCl\,PtCl_4$

Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid einen pulverigen, orange gefärbten Niederschlag, der sich beim

Kochen klar löst und beim Erkalten in schönen, wie Goldschaum flimmernden Blättchen auskrystallisiert.

Schmelzpunkt: 226° unter Zersetzung.
Analyse: Gehalt an Pt.
33.05 % gef., ber. 33.14 % Pt.

Goldchloriddoppelsalz.

$C_5H_4N \cdot C_2H_4N \cdot (C_2H_5)_2 \cdot 2\,HCl \cdot 2\,Au\,Cl_3$.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als flockiger eigelber Niederschlag, der sich beim Kochen klar löst und beim Erkalten in kleinen nicht charakteristischen Krystallen ausfällt.

Schmelzpunkt 184°
ber.: 45.95 % Au
gef.: 46.10 % „

Pikrat.

$C_{11}H_{18}N_2 \cdot 2\,C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Wenn man die alkoholische Lösung der Base mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt das Pikrat in Form feiner flimmernder Blättchen aus, die in Wasser, Alkohol, Äther schwer löslich sind.

Schmelzpkt. 163—164°.
N-Bestimmung:
0.1973 g. gaben bei 743 mm. Druck 13° C 306 cm.³ N.
ber. 17.61 % 17.91 % gef.

Basisches Pikrat.

$C_{11}H_{18}N_2 \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$.

Da die Base zweisäurig ist, musste sie 2 Reihen von Salzen geben. Da sich das basische Salz mit Pikrinsäure am leichtesten gewinnen lässt, wurde es zum Vergleich mit dem neutralen Salz dargestellt. Die einem Molekül Base und einem Molekül Pikrinsäure entsprechenden Mengen wurden genau abgewogen, und in alkoholischer Lösung zu-

sammengebracht und zwar Pikrinsäure zur Base. Das monopikrinsaure Salz scheidet sich in schimmernden Blättchen aus, die in Alkohol bedeutend leichter löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 96—97°, also bedeutend niedriger wie der des neutralen Salzes. Setzt man zur alkoholischen Lösung eine Lösung von Pikrinsäure, so scheidet sich sofort das viel schwerer lösliche neutrale Salz in schönen Blättchen aus.

Stickstoffbestimmung:

0.2104 g. = 30.8 cm N bei 15° 762 mm
= 17.18 % N gef.
17.20 % N ber.

Quecksilberchloriddoppelsalz.

Die salzsaure Lösung der Base mit viel Quecksilberchloridlösung versetzt gibt eine Trübung die sich bald unter Bildung schöner Nadeln klärt.

Schmelzpkt: 103—104°.

Monomethylamino α-Äthylpiridin.

$$C_5H_4N \cdot CH_2CH_2N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$$

Theoretische Mengen von dem flüssigen Bromid und alkoholischer Methylaminlösung im geschlossenem Rohr 14 Stunden auf 100° erhitzt; der Röhreninhalt wurde eingedampft, in Wasser gelöst, mit Weinsäure schwach sauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt um die bromhaltigen Produkte zu entfernen. Dann mit Kali die Base abgeschieden und die oben auf schwimmende Ölschicht mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kali wurde der Äther verdunstet und die Base fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge sott bei 210—213°. Schwach gelblich, leicht flüssig, zeigte sie auch den stechenden Geruch nach Methylamin. Sie wurde daher nochmals im Vakuum destilliert und sott bei 30 mm bei 113°—114°. Die Base war nun farblos und roch ähnlich wie die Diäthylaminobase.

Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Äther. Die salzsaure Lösung gibt mit salpetriger Säure ein öliges Nitrosoprodukt, wodurch der sekundäre Charakter nachgewiesen ist.

Analyse:

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$$

0.1914 g. = 0.4952 g. CO_2
0.1560 g. H_2O

gef.:		ber.:	
70.56 %	C	70.59 %	C
9.05 %	H	8.83 %	H

Platinchloriddoppelsalz.

$$C_5H_4N.C_2H_4N < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O \cdot$$

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Platinchlorid einen orangeroten Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in prachtvollen, 1—2 cm langen gruppenweise verwachsenen Spiessen auskrystallisiert. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 110° leicht weggehen.

Analyse:

0.4339 g. verloren bei 110°
0.0263 g. Wasser
= 6.18 % ber.
6.06 % gef.
0.2672 g. getrocknetes Salz gaben
0.0955 g. Pt.
= 33.57 % gef. 33.45 % ber.

Goldchloriddoppelsalz.

$$C_5H_4N \cdot C_2H_4N < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \cdot 2\ HCl \cdot 2\ AuCl_3$$

Mit Goldchlorid gibt die salzsaure Lösung einen flockigen eigelben Niederschlag eines Goldsalzes, das sich beim Kochen klar löst und beim Erkalten in kleinen verwachsenen Nadeln auskrystallisiert.

Schmelzpunkt: unter Zersetzung 205°
0.2229 g. = 0.1071 g. Au. = 48.04 gef. 48.30 ber.

I. Neutrales Pikrat.

Das neutrale pikrinsaure Salz

$$C_5H_4N \cdot C_2H_4N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} \quad 2\ C_6H_2.(NO_2)_3OH$$

erhält man auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man es in schönen glänzenden Nadeln. Es ist in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leichter löslich.

Schmelzpunkt 193°—194°
Analyse: 0.1943 g. = 31 cm³. N
bei 758 mm.
und 11° C.
18.97 % gef. ber. 18.85 %

II. Basisches Pikrat.

$$C_5H_4N.C_2H_4N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} \quad C_6H_2(OH)NO_2)_3$$

Als die alkoholische Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure versetzt wurde, löste sich der anfangs entstehende Niederschlag sofort wieder auf, während bei Ueberschuss von Pikrinsäure ein Pikrat resultierte, das in Alkohol ziemlich schwer löslich war. Es wurde vermutet, dass das zuerst entstandene Pikrat das basische sei, was sich als richtig erwies, als dasselbe durch Zusammenbringen molekularer Mengen Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung dargestellt wurde.

Es krystallisiert in kleinen unter dem Mikroskop als scharf ausgebildete tetradonale Prismen erkennbaren Krystallen aus. Der Schmelzpunkt liegt bedeutend niedriger wie der des neutralen Pikrats. 137—138°.

Analyse: 0.2222 g. = 36.4 cm³
16° C
758 mm.
19.05 % gef. 19.18 ber.

α-Amidoäthylpyridin.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Weitaus am schwierigsten lässt sich das Brom durch die primäre Aminogruppe ersetzen. Einmal muss die Temperatur von 100° auf 125° gesteigert werden und anderseits bildet sich neben der primären Base in erheblicher Menge durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Bromid auf die primäre Base die sekundäre Base, die infolge ihres bedeutend höher liegenden Siedepunkts leicht zu trennen ist. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

I.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + NH_3 = C_5H_4N \cdot CH_2 CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$$

II.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br = C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N \cdot HBr$$

Beide Basen entstehen in ungefähr gleicher Menge nebeneinander.

Die Bildung einer tertiären Base in grösserer Menge wurde nicht bemerkt.

Nach vielen Versuchen u. a. auch mit verflüssigtem Ammoniak, lässt sich folgendermassen am besten arbeiten.

Das flüssige Bromid wird mit der 10fachen Menge gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung 12 Stunden auf 125° erhitzt. Beim Erkalten waren in der Röhre reichliche Mengen von Ammoniumbromid abgeschieden. Von demselben durch Filtration getrennt und eingedampft, hinterbleibt ein dunkelbrauner Syrup, der in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther versetzt wurde, wobei neben Ammoniumbromid, das sich in geringer Menge noch ausscheidet, eine graue lehmartige Salzmasse gefällt wurde. Dieselbe nach dem Trocknen zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet schimmernde, fast farblose Blättchen vom Schmpkt. 129°. Es ist dies das monobromwassorstoffsaure Salz der primären Aminobase, das sich bei der Reaktion bildet:

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2 \cdot HBr.$

Um die Basen zu erhalten, löst man den durch Abdunsten erhaltenen Syrup in Wasser, setzt bis zur schwach sauren Reaktion Weinsäure zu und schüttelt 2 mal mit Äther aus, wodurch das unveränderte Bromid und andere bromhaltige Produkte entfernt werden. Hierauf wird alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Base mit Äther extrahiert. Die Lösung mit geschmolzenem Kali getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Das Quecksilber stieg sogleich auf 90—91° bei 12 mm. Druck und blieb ziemlich lange konstant. Die übergehende Flüssigkeit war wasserklar, leichtflüssig; dann stieg das Quecksilber rasch auf 190—194° bei 12 mm. und blieb bis auf einen geringen Rückstand konstant. Übergehende Flüssigkeit schwach gelb, dickflüssig, stark basisch, schwerer in Wasser löslich wie die erste Fraction.

Die bei 91° übergehende Base musste ihrem Siedepunkt nach die primäre sein. Sie wurde nochmals im Vacuum destilliert und zeigte den Siedepunkt von 92°—93° bei 12 mm. Druck.

Diese primäre Aminobase ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Äther.

Sie wirkt auf Lackmus stark bläuend und gibt mit Salzsäure Nebelbildung. Sie ist eine zweisäurige Base und liefert zwei Reihen von Salzen.

Analyse: 0.1965 g. Substanz gaben:
0.4956 g. CO_2
0.1512 g. H_2O
gef.: 68.89 % C, 8.62 % H
ber.: 68.85 % C, 8.20 % H.

Monobromwasserstoffsaures Salz.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot HBr$

Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid und konnte wie bereits erwähnt, durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther erhalten werden.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte es konstanten Schmelzpunkt 129°.

Es ist hygroskopisch, in Alkohol leicht löslich. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert erhält man es in schimmernden Blättchen.

0.2247 g. = 0.2074 g. Ag Br
39.25 % ber.
39.40 % gef.

Platinchloriddoppelsalz.

$C_5H_4N \cdot C_2H_4NH_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$

Die nicht zu verdünnte salzsaure Lösung der Base gibt mit Platinchloridlösung 1 : 10 nach einiger Zeit Ausscheidung kleiner Nadeln. Beim Erwärmen lösen sie sich klar, und krystallisieren beim langsamen Erkalten in prachtvollen, gruppenweise verwachsenen Spiessen, oder in centimeterlangen, dünnen, parallelverwachsenen Nadeln aus. Es schmilzt unter Zersetzung und vorheriger Bräunung bei 232—233°. Das Salz enthält zwei Mol. Krystallwasser, die bei 110° leicht weggehen.

0.3477 g. verloren
0.0186 g. H_2O
gef.: 5.35 % H_2O
ber.: 5.63 % H_2O

I. 0.2308 g. getrocknetes Salz
0.0840 g. Pt.
36.4 % gef.:
36.7 % ber.:

II. 0.3477 g. nicht getrocknetes Salz
= 0.1184 g. Pt
= 34.06 % — gef.
34.30 % — ber.

Pikrat.

$C_5H_4N \cdot C_2H_4NH_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot (OH)$

Die ätherische Lösung der Base gibt mit ätherischer Pikrinsäurelösung dicke Ballen eines Pikrates, das in Äther

schwer löslich ist. Aus alkoholisch-wässriger Lösung umkrystallisiert erhält man es in langen, schwefelgelben, dünnen Nadeln, die oft 2—3 cm. lang sind.

Schmelzpunkt 215°—216°.

0.2103 g. = 35.0 cm. N 14° C 761 mm.

theor.: 19.62 % N

gef.: 19.58 % N

Acetylderivat.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot (CO \cdot CH_3)$.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wird die Base mit der entsprechenden Menge von Essigsäureanhydrid allmählich vermischt, wobei sehr starke Erwärmung eintritt. Das Reaktionsprodukt einer Destillation unter vermindertem Druck von 8 mm unterworfen ergab neben überschüssigem Essigsäureanhydrid und Essigsäure, eine bei 175° konstant siedende schwach gelbliche Flüssigkeit. Aus 10 g. = 13 g. gewonnen. Es ist ein dickes, schwach gelbliches Öl, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Reagiert nur noch ganz schwach basisch.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

b = 769.5 mm.
t = 17.5° = 17,35 % N. gef.
v = 35.4 cm. 17.04 % N. ber.

Die Acetoaminobase erweckte insofern Interesse, als es möglich erschien durch Kondensation unter Wasseraustritt zu einem bicyklischen System zu gelangen, in welchem in beiden Ringen Stickstoff am Ringschluss beteiligt war.

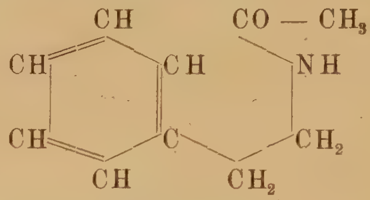
Eine solche Kondensation wurde von Bischler und Napieralski[1]) bei einem ähnlich zusammengesetzten Körper, dem Phenyläthylacetamid

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

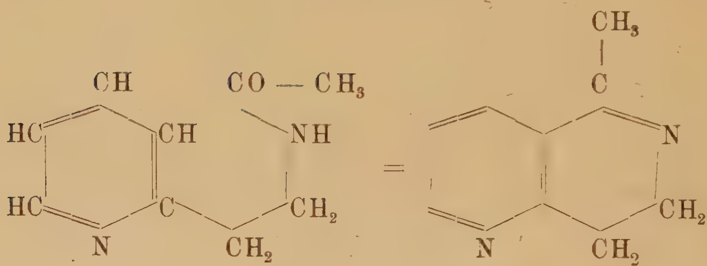
ausgeführt. Durch Wasserentziehung mittelst P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erhielten sie daraus ein Derivat des Isochinolins.

[1]) Ber. 26, 1905.

Die Acetoaminobase ist bis auf den Pyridinkern an Stelle des Benzolkernes analog konstituiert.



Phenäthylacetamid



Acetylamino-α-Äthylpyridin.

Man konnte daher bei der Ähnlichkeit der Konstitution beider Ringsysteme ähnliches Verhalten vermuten.

Die diesbezüglichen Versuche welche mit P_2O_5, $Zn\,Cl_2$ und rauchender Salzsäure, als Wasser abspaltende Mittel, durchgeführt wurden, ergaben jedoch kein entsprechendes Resultat. Mit Salzsäure wird glatt die Acetylgruppe abgespalten und die primäre Aminobase regeneriert.

Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei Anwendung grösserer Mengen, und anderer Versuchsbedingungen die Kondensation gelingt.

Sekundäre Base.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2\underset{H}{N}.CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$$

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Bromid nach den angegebenen Bedingungen in fast gleicher Menge neben der primären Base die sekundäre, welche einen viel höheren

Siedepunkt zeigt, also sehr leicht zu trennen ist. Der bei 192° bei 8 mm. Druck konstant übergehende Teil bildet die sekundäre Base.

Sie ist schwach gelblich, dickflüssig, stark basisch, gibt mit Salzsäure Nebelbildung. Sie ist nicht so leicht in Wasser löslich wie die primäre Base, leicht in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Äther. Die Base ist zweifach tertiär und sekundär.

Der sekundäre Charakter wurde durch die Bildung eines Nitrosoderivates nachgewiesen.

Salzsaures Salz.

Die salzsaure Lösung eingedampft hinterlässt einen bald krystallinisch erstarrenden Rückstand, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus absoluten Alkohol umkrystallisiert erhält man es in kleinen Nadeln. Das Salz wurde nicht näher untersucht.

Platinchloriddoppelsalz.

$$(C_{14}H_{17}N_3 \cdot 3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4 + 2aq$$

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Platinchlorid einen orange gefärbten Niederschlag, der sich beim Kochen klar löst und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisiert. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse:

0.2776 g. verloren bei 115°
0.0520 g. H_2O
1·88% H_2O gef.
2.09 % „ ber.
0.1609 g. = 0.0544 g. Pt.
33.91 % gef.
33.99 % ber.

Pikrat.

Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung dichte Ballen eines gelben Niederschlages, der sich in viel wässerigen Alkohol beim Kochen löst und beim Erkalten in stark glänzenden langen Nadeln krystallisiert.

Schmelzpunkt 182°—183°.

$$C_{14}H_{17}N_3 \cdot 3C_6H_2(OH) \cdot (NO_2)_3$$

Analyse:

0.1704 g. = 27.3 cm.³ N
bei 16.5° C
747.5 mm.
18.30 % N gef.
18.46 % N ber.

Quecksilberchloriddoppelsalz.

Die salzsaure Lösung gibt mit Quecksilberchloridlösung versetzt anfangs eine milchige Trübung, welche bald krystallinisch wird. Aus kochendem Wasser umkrystallisiert, erhält man es in glänzenden, glimmerartigen Blättchen.

Schmelzpunkt 121°—122°.

Nitrosoverbindung.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$$

Da die Base eine sekundäre zweifach tertiäre ist, so musste sie mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung geben. Die salzsaure Lösung der Base mit $NaNO_2$ behandelt scheidet keine ölige Nitrosoverbindung aus; erst nach Zusatz von Alkali scheidet sich ein rötlich gefärbtes Oel vom Boden ab. Mit Äther extrahiert, getrocknet und nachher der Äther verdunstet; es hinterbleibt ein schwach rötlich gefärbtes Öl von eigenartigem, nicht mehr basischem Geruch. Die Nitrosoverbindung ist in Wasser löslich und zeigt noch basische Eigenschaften. Da sie noch 2 unveränderte tertiäre Pyridinstickstoffatome enthält liefert sie mit Säuren Salze, indem sich dieselben absättigen. Die Nitrosobase selbst wurde nicht analysiert, da die Menge zu einer Destillation nicht ausreichte.

Platinchloriddoppelsalz.

$$C_5H_4N \cdot C_2H_4N(NO)C_2H_4 \cdot C_5H_4N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$$

Die salzsaure Lösung der Nitrosobase gibt mit Platinchlorid einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und

beim Erkalten in orangeroten, verwachsenen, kleinen Nadeln auskrystallisiert.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab einen auf die erwartete Formel stimmenden Gehalt an Platin.

0.2355 g. = 0.069 g. Pt.
= 29.27 % Pt.
29.34 % Pt.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Pipecolylalkin.

Da die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf das Picolylalkin zu den entsprechenden Halogenbasen geführt hatte, konnte man ein analoges Verhalten bei der reduzierten Base, dem Pipecolylalkin erwarten. Das Pipecolylalkin wurde nach der von A. Ladenburg[1]) angegebenen Vorschrift aus Picolylalkin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol dargestellt.

Ausbeute 60 %

Siedepunkt 226—229°.

Das Alkin wird mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und 1—2 g. rotem Phosphor im geschlossenen Rohr 12 St. auf 125° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der schwach gefärbte Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, und mit Pottaschelösung unter Kühlung übersättigt. Es bildet sich sofort eine Trübung; dabei tritt ein intensiver, an Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch auf. Das basische Öl wurde durch 5—9 maliges Ausschütteln mit Äther entfernt und die Lösung mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Die ätherische Lösung war schwach getrübt, wurde filtriert und der Äther im Vakuum verdunstet. Als Rückstand hinterbleibt ein schwach gelbliches unangenehm riechendes Öl, das schwerer wie Wasser ist. Es reagiert noch stark basisch und gibt mit Säuren

[1]) A. Ladenburg Ann. 301.

Salze. In Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich. Die freie Base konnte nicht analysiert werden, da sie sich beim Destillieren zersetzt.

Dagegen konnte die Zusammensetzung auf Grund der analysierten Salze bestätigt werden.

Salzsaures Salz.

$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \cdot HCl$

Dasselbe erhält man, wenn man die salzsaure Lösung des Bromids zur Trockne eindampft, in Alkohol löst, in dem es beim Erwärmen leicht, in der Kälte schwieriger löslich ist, und auskrystallisieren lässt. Es krystallisiert in kleinen Nädelchen, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt bei genügender Konzentration die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Äther noch eine erhebliche Menge weisser, voluminöser Krystallmasse, die man absaugt und trocknet.

Schmpt. 148°. Das Salz ist etwas hygroskopisch daher schwer zu analysieren.

0.1669 g. gaben 0.1090 g. HO_2
0.2292 „ CO_2

gef.: 37.45 % C ber.: 36.76 % C
7.25 % H 6.56 % H

Goldsalz.

Die Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Goldchlorid einen roten, öligen Niederschlag, der bald krystallisiert. In heissem Wasser schmilzt das Salz. In Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus in kleinen Täfelchen erhalten.

Schmpt. 110°
gef.: 37.30 % Au
ber.: 37.06 % Au

Das Pikrat und Platinchloriddoppelsalz sind ölig und konnten nicht krystallisiert erhalten werden.

Die freie Base $C_7H_{14}BrN$ zeigt die gleiche Unbeständigkeit wie das Bromid des Picolylalkins nur in noch intensiveren Masse.

Als ca. 24 g. der freien, öligen Base bei Zimmertemperatur in einer offenen Schale stehen blieben, verwandelte sich das anfangs leichtflüssige Öl innerhalb einer halben Stunde unter grosser Wärmeentwicklung in ein festes, harzartiges Produkt; die Temperatur war so hoch gestiegen, dass Dämpfe ausgestossen wurden. Das entstandene Produkt war hart und spröde und lösste sich in Wasser. Mit Silbernitrat direkte Fällung von Bromsilber. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Es ging nur eine sehr geringe Menge einer stark coniinartig riechenden Base über. Das Destillat mit viel Kali versetzt, schied eine geringe Menge einer farblosen, starken Base ab, die mit Äther extrahiert und mit festem Kali getrocknet wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die Base, ca. 1 g. die sehr leicht flüchtig ist, destilliert. Spkt. ca. 152—158°. Farblose, stark basische Flüssigkeit, leicht in Wasser löslich. Mit ätherischer Pikrinsäure Fällung eines krystallinischen Niederschlages, der aus Alkohol in schönen Blättchen krystallisiert.

Schmpkt. 228°. N-Bestimmung.
0.0440 g.
= 6.0 cm^3 N
16°
765 mm. Druck.
— 16.02 % N
gef. 16.02
ber. 16.46

Die Differenz dürfte auf einen Analysenfehler zurückzuführen sein, da nur 0.044 g. zur Analyse verwendet werden konnten. Zu einer Wiederholung reichte die Menge nicht.

Da der grösste Teil der abgeschiedenen Basen — nur ein minimaler Teil ging mit Wasserdampf über — im Destillierkolben als schleimige, nach dem Erkalten dicke Schmiere zurück blieb, so wurde angenommen, dass sich der grösste Teil bei der Umsetzungstemperatur zersetzt habe. Es war nunmehr die Absicht, die stürmische Um-

wandlung dadurch zu mässigen, dass man die Base in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen liess. Nach ca. dreitägigem Stehen hatte sich ein beträchtlicher Teil, teils syrupös, teils in Krystallen abgesetzt. Die ätherische Lösung abgegossen, eingedunstet und wieder stehen gelassen. Es schied sich abermals ein Teil syrupös ab. Die ausgeschiedenen Umwandlungsprodukte mit Äther zweimal extrahiert um noch unverändertes Bromid zu entfernen, in Wasser gelöst und mit Natron übersättigt; die abgeschiedenen Basen mit Äther ausgeschüttelt; ein Teil löste sich schwer in Äther, dagegen leicht in Chloroform. Beide Lösungen mit festem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem die Lösungsmittel verdampft waren, wurden die Basen destilliert und zeigten dabei folgendes charakteristisches Verhalten. Die Destillation wurde bei gewöhnlichem Druck vorgenommen. Die Basen wurden schwach angewärmt und wandelten sich ungefähr bei 100° in eine dickflüssige Masse um, aus der Blasen entwichen. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich die Masse. Auch bei der Destillation unter verminderten Druck tritt bei 100° Zersetzung ein; Die Flüssigkeit wird zusehends konsistenter, und bildet endlich einen dicken Syrup von unangenehmen Geruch, der noch stark basisch reagiert und in Wasser und Alkohol löslich ist. Es tritt jedenfalls eine Polymerisation ein.

Da die Versuche auf diese Weise zu einer coniceïnartigen Base zu gelangen, gescheitert waren, wurde versucht aus dem Jodhydrat des jodierten Pipecolylalkins durch Abspaltung von HJ mit konzentrierter Natronlauge zu einer derartigen Base zu gelangen.

Nach diesem Verfahren erhielten Hofmann[1]) und Lellmann[2]) aus dem Jodhydrat des Jodconïns des ε-Coniceïn.

---

[1]) Hofmann Ber. 18, 19.
[2]) Lellmann, Anm. 259, 290,

Jodid des Pipecolylalkins.

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$$

Die Darstellung der Jodbase geschah wiederum durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf α-Pipecolylalkin nach folgender Reaktion.

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + 2HJ =$$
$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J \cdot HJ + H_2O \cdot$$

Zur Darstellung verfährt man folgendermassen. Pipekolylalkin mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und 1—2 g. roten Phosphor durch 5—6 Stunden auf 140—150° erhitzt; der Röhreninhalt war farblos und flüssig. Als mit einem Glasstab an den Gefässwandungen gerieben wurde, trat sofort Krystallisation ein und in kurzer Zeit war die ganze Masse breiartig erstarrt. Man löst in wenig heissen Wasser und filtriert vom unveränderten Phosphor ab.

Beim Erkalten scheidet sich ein Teil als schwach gelbliches Öl ab, das man durch Impfen bald krystallisiert erhält. Das Übrige krystallisiert dann in farblosen, warzenförmig verwachsenen Krystallen aus, die keine besondere Form zeigen aus Alkohol in kleinen verwachsenen Nadeln. Aus alkoholischer Lösung durch Fällen mit Äther als voluminöse aus kleinen Nadeln bestehende Krystallmasse.

Schmpkt. 162—163°.

Analyse: $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J \cdot HJ \cdot$

0.2068 g. = 0.0778 g. H_2O

0.1749 g. CO_2

ber. = 22.88 % C gef.: 23.06 % C

4.08 % H. 4.17 % H

Ausbeute: Aus 15 g. Alkin 25 g. Jodhydrat.

Gold und Platinsalze konnten nicht erhalten werden.

Salzsaures Chlorid.

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl \cdot HCl \cdot$$

Kocht man die wässrige Lösung des Jodhydrats mit einem Überschuss von feuchtem Silberchlorid $^3/_4$ Stunden,

so wird der ganze Jodgehalt gegen Cl ausgetauscht und es entsteht das salzsaure Chlorid, welches beim Eindampfen der vom ausgeschiedenen AgJ abfiltrierten Lösung als krystallisierte Masse zurückbleibt. Es ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich; doch kann es aus alkoholischer Lösung durch Äther als voluminöse, aus kleinen Nadeln bestehende Krystallmasse gefällt werden.

Schmelzpunkt: sintert bei 148° und schmilzt bei 149.5°.

Goldsalz.

$C_7H_{14}NCl \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Die wässrige Lösung gibt mit Goldchlorid einen nicht besonders schönen, krystallisierten Niederschlag eines gelbgrünen Goldsalzes. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; aus letzterem umkrystallisiert bildet es mikroskopisch kleine Krystalle.

Schmelzpunkt: 110.5°

0.1500 g. — 0.0602 g. Au

gef.: 40.13 % Au

ber.: 40.42 % Au.

Übersättigt man die salzsaure Lösung mit Pottaschelösung, so scheidet sich die Chlorbase als farbloses unangenehm riechendes Öl ab, das im Gegensatz zum Bromid und Jodid leichter wie Wasser ist.

Versuche zur Darstellung jodwasserstoffärmerer coniceïnartiger Basen.

Die Versuche wurden in analoger Weise durchgeführt, wie Lellmann[1]) mit dem entsprechenden Jodhydrat des Jodconiins verfuhr, und zum ε-Coniceïn gelangte.

17 g. Jodhydrat wurden mit einem grossen Überschuss von konzentrierter Natronlauge im geschlossenem Rohr bei 100° durch 36 Stunden erhitzt. Anfangs schied sich das

[1]) Ann. 259, 200.

schwere Jodid als Öl am Boden aus; bald aber bildete sich eine dicke schleimige Masse, die auf der Flüssigkeit schwamm. Nach Trennung von der Natronlauge wurde dieselbe fast fest. Das Reaktionsprodukt ist in Wasser nicht leicht löslich, reagiert basisch auf Lackmus.

Löslich in Chloroform und Säuren, unlöslich in Äther, schwer in Alkohol. Mit Pikrinsäure einen gelben voluminösen Niederschlag, der in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich war, beim Kochen mit Alkohol oder Wasser schmolz und nicht krystallisiert erhalten wurde. Schmilzt absolut unscharf. Es war daher kein einheitlicher, fassbarer Körper entstanden, sondern dieselben Schmieren wie sie bei der heftigen Umwandlung des flüssigen Bromids entstanden waren. Die Bildung einer coniceïnähnlichen Base in grösseren Mengen konnte ebenso wenig wie bei dem Bromid bemerkt werden.

Aus all den angeführten Versuchen geht mit Deutlichkeit hervor, dass die Umwandlungsprodukte beim Pipecolylalkin andere sind wie beim Conhydrin und Pipecolylmethylalkin, was um so merkwürdiger ist, da sich das Pipecolylmethylalkin vom Pipecolylalkin nur durch den Ersatz eines Wasserstoffs der Seitenkette durch die Methylgruppe unterscheidet.

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$$
$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH - CH_3 \cdot$$

In welcher Weise die Umsetzung hier stattfindet, ob die Reaktion vielleicht bimolekularen Verlauf nimmt, wurde bisher nicht untersucht, da sich das Interesse nunmehr dem nächst höheren homologen Pipecolylmethylalkin zuwandte, welches, wie bereits angedeutet, ein dem Conhydrin analoges also dem Pipecolylalkin verschiedenes Verhalten zeigte.

Picolylmethylalkin.

Das Alkin wurde nach der von A. Ladenburg[1]) angegebenen Vorschrift dargestellt.

---

[1]) Ann. 301.

α-Picolin und Acetaldehyd wurden unter Zusatz von Wasser bei 145°—150° durch 10—12 Stunden im geschlossenem Rohr kondensiert. Ausbeute an Picolylmethylalkin 5—6 % bei obiger Temperatur.

Siedepunkt von 40 g. bei 20 mm. = 122°.

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Picolylmethylalkin.

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_3 + 2HJ =$$
$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot J \cdot CH_3 \cdot HJ + H_2O.$$

Das Alkin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenem Rohr bei 125° — 14 Stunden erhitzt. Der farblose Röhrenin halt mit Wasser verdünnt und vom Phosphor abfiltriert. Die Lösung mit konzentrierter Potaschelösung neutralisiert, wodurch Trübung und gleichzeitig typischer Geruch dieser Halogenbase auftritt. Der Geruch ist analog dem des Jodids und Bromids vom Picolylalkin, und reizt die Schleimhäute. Die kühl gehaltene Lösung mit Äther durchgeschüttelt, wobei die Jodbase leicht in Äther übergeht. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet, wobei sich die Lösung trübt. Man filtriert und verdampft den Äther im Vakuum. Die Jodbase bleibt als leichtflüssiges Öl von intensivem Geruch zurück. Sie ist schwerer wie Wasser und darin schwer löslich.

Die freie Base $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ zersetzt sich ebenso leicht wie die Halogenbasen des Picolylalkins, weshalb eine Analyse unmöglich war.

Platindoppelsalz.

$$(C_8H_{10}JN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$$

Mit Salzsäure gibt die Jodbase ein sehr leicht lösliches Salz, das sich nicht gut zur Analyse eignet. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung einen fleischfarbigen,

flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen ohne Zersetzung leicht löst und beim Erkalten in kleinen, gruppenweise verwachsenen Nadeln krystallisiert.

Farbe: schmutzig rotbraun. Es schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 152—153° unter Zersetzung.

Analyse:

0.1400 g. = 0.0302 g. Pt.
= 21.57 %
21.55 %

Goldsalz und Pikrat sind Öle.

Auch diese Base verwandelt sich nach längerem Stehen in einen festen krystallisierten Körper, der nicht näher untersucht wurde, aber jedenfalls auch ein Pyridoniumjodid ist, was man an der auftretenden Rotfärbung beim Versetzen mit Kali erkennt.

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Pipecolylmethylalkin.

Das Pipecolylmethylalkin wurde aus dem Picolylmethylalkin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg gewonnen.

Ausbeute 50—60 %

Siedepunkt 224—227°.

Krystallisierte in einer Kältemischung von 15° vollständig aus.

Das Pipecolylmethylalkin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 140° durch 7 Stunden erhitzt. Es ist zweckmässig nicht mehr wie 20 g. in ein Rohr zu füllen, da bei grösseren Mengen regelmässig die Röhren platzten. Die Röhren öffnen sich unter grossem Druck, selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entweicht. Die Röhren waren mit Krystallen erfüllt; ebenso verhält sich Conhydrin und Pseudoconhydrin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff. Man konnte neben kleinen aus verwachsenen Nadeln be-

stehenden Krystallen, grosse, glänzende gut ausgebildete würfelförmige Krystalle erkennen, die nach Zufügung von Wasser unter Phosphorwasserstoffentwicklung zerfielen. Man wird sie daher als Phosphoniumjodid ansehen müssen. Die ausgeschiedenen Krystalle vom Jodhydrat wurden abfiltriert, in kochenden Wasser gelöst und vom Phosphor abfiltriert. Beim Erkalten fällt der erste Teil ölig aus, der aber bald krystallinisch erstarrt, worauf der übrige Teil in weissen, warzenartig verwachsenen Nadeln auskrystallisiert. Die Mutterlauge davon eingedampft, mit Wasser versetzt, scheidet noch einen geringen Teil krystallinisch ab. Die davon filtrierte Mutterlauge enthält noch eine grosse Menge eines Jodhydrats in Lösung, das beim Konzentrieren und Verdünnen mit Wasser keine Krystalle mehr abscheidet, also leichter löslich ist. Dampft man die Lösung stark ein und lässt sie erkalten, so krystallisiert das Jodhydrat in Form loser, eigenartig verbogener Nadeln aus. Dieses Jodhydrat ist leichter löslich wie das zuerst krystallisierende Salz. Auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit, ihrer verschiedenen Krystallform wurde vermutet, dass beide Salze den beiden racemischen Formen der Jodbase, welche ja ebenso wie das Alkin zwei asymmetrische C-Atome enthält, entsprechen.

Die Schmelzpunkte liegen sehr nahe aneinander. Das schwerer lösliche schmilzt bei 163°, das leichter lösliche bei 161°.

Analyse des Jodhydrats aus Wasser 2 mal umkrystallisiert, schwach gelb an der Luft getrocknet:

$C_8H_{17}NJ \cdot HJ = 382$ Mol.
0.2807 g. = 0.1150 g. H_2O
0.2584 g. CO_2.
gef.: 4.55 % H 25.10 % C
ber.: 4.77 % H 25.13 % C

Beim Übersättigen der wässrigen Lösung mit Kaliumkarbonat bildet sich eine Trübung und die freie Base scheidet sich als schwach gelbes, sehr schweres Öl am Boden aus. In Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwerer löslich. Die

salzsaure Lösung gibt mit Goldchlorid einen dunkelroten öligen Niederschlag, der in Alkohol leicht löslich ist, doch nicht krystallisiert erhalten wurde. Mit Patinchlorid einen amorphen, schmierigen, orangen Niederschlag, der sich beim Lösen in heissem Wasser zersetzt und nicht krystallisiert wurde. Auch das Pikrat ist ölig. Die freie Base wirkt auf Lackmus stark bläuend, gibt mit Salzsäure Nebelbildung; der Geruch ist unangnnehm nicht mehr piperidinartig.

Verarbeitung der gewonnenen Jodhydrate auf JH-ärmere coniceïnartige Base.

Die beiden gewonnenen Jodhydrate wurden getrennt mit viel konzentrierter Natronlauge im geschlossenen Rohr durch 30 Stunden bei 100° erhitzt, eine Methode, welche von Hofmann[1]) beim Jodconin angewendet wurde und welche zum ε-Coniceïn führte.

Anfangs schied sich die freie Jodbase in beiden Röhren als Öl am Boden aus.

Nach einstündigem Erhitzen hatte sich in beiden Röhren eine leicht bewegliche Ölschicht oben aufschwimmend abgeschieden. Nach 30stündigem Erhitzen wurden die Basen mit Wasserdampf destilliert. Sie sind sehr leicht flüchtig, stark basisch, geben mit Salzsäure starke Nebelbildung und riechen coniinartig. Beide Basen sind in Wasser nicht leicht löslich, sondern schwimmen als farblose Ölschicht auf dem Destillat, das mit Salzsäure schwach sauer gemacht und eingedampft wurde. Aus der konzentrierten Lösung wurden die Basen mit Kali abgeschieden, mit Äther ertrahiert uud die ätherische Lösung mit festem Kali und nachträglich mit metallischem, blankem Kalium getrocknet.

Nach Vertreibung des Äthers wurden die Basen fraktioniert destilliert.

---

[1]) Ber. 18, 9, 105.

Die 1. Base aus dem schwerer löslichen Jodhydrat, hatte einen sehr geringen Vorlauf; das Quecksilber stieg bald auf 150° und blieb der Hauptmenge nach konstant bis 154°. Dann stieg es auf 158° wo nur wenig überging. Ein geringer Rest sott noch höher.

Bei Base II, aus dem leichter löslichen Jodhydrat, stieg das Quecksilber gleich auf 156°, blieb der Hauptmenge nach bei 158—160° längere Zeit konstant und stieg dann allmählich auf 175°; ganz geringe Mengen gingen über 200° über.

Base I $C_8H_{15}N$

aus dem schwerer löslichen Jodhydrat.

Die Base ist farblos, leicht flüssig, stark basisch, gibt mit Salzsäure starke Nebelbildung. Sie ist in kaltem Wasser leichter löslich wie in warmem, denn die kalte Lösung trübt sich beim Erwärmen. Die Base ist tertiär, da sie nur ein Molekül CH_3J und C_2H_5J anlagert, und da sie in schwefelsaurer Lösung mit Permanganatlösung 1/100 n keine Entfärbung gibt, auch gesättigt.

Bei einer wiederholten Fraktionierung sott die Hauptmenge bei 152—155°.

Analyse:

0.1595 g. = 0.1706 gr. H_2O
0.4473 gr. CO_2

ber. = 76.80 % C 76.58 % C gef.
= 12.00 % H 11.89 % H „

Die Base zeigt in ihrem Siedepunkt, ihrem tertiären Charakter und in ihren Salzen die grösste Ähnlichkeit mit dem von Hofmann und Lellmann aus dem Jodconiin $C_8H_{16}JN$, — dargestellt durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Conhydrin, — gewonnenen ε-Coniceïn. Der Siedepunkt dieser Base ist 151°—152°; sie ist ebenfalls tertiär und zeigt in ihren Salzen die grösste Ähnlichkeit.

Die synthetisch dargestellte Base ist natürlich inaktiv, während ε-Coniceïn die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht.

Das salzsaure Salz der Base kann man durch vollständiges Eindampfen der Lösung krystallisiert erhalten. Es krystallisiert in Nadeln, die in kurzer Zeit zerfliessen. Auch das salzsaure Salz des ε-Coniceïns ist äusserst leicht zerfliesslich.

Pikrat.

$$C_8H_{15}N \cdot C_6H_2 \cdot (OH)(NO_2)_3.$$

Wenn man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, fällt ein fein krystallisierter Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop gesehen, aus kleinen gut ausgebildeten Nadeln besteht. Es ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, löst sich aber beim Erwärmen klar auf und krystallisiert beim Erkalten in langen parallel verwachsenen Nadeln aus. Das Salz schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 221—222°. Das Pikrat des ε-Coniceïns krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 223—224°.

Analyse:

0.1862 g. = 0.0917 g. H_2O
0.3215 g. CO_2

ber.: 47.46 % C 5.10 % H
gef.: 47.06 % C 5.47 % H

Goldchloriddoppelsalz.

$$C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$$

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Goldchlorid einen gelben flockigen Niederschlag; beim Stehen krystallisieren noch kleine prismenförmige Krystalle aus; beim Kochen mit Wasser löst sich das Salz klar; es schmilzt dabei unter Wasser. Bei ganz langsamem Erkalten krystallisiert es in federförmig verwachsenen Nadeln aus; leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol. Schwer in kalten Wasser, unlöslich in Äther. Es kann ohne Zersetzung umkrystallisiert und bei 100° getrocknet werden. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 172—173° unscharf ohne sichtbare Zersetzung.

Analyse:

I.

0.1450 g. = 0.0618 g. Au
= 42.6 % gef.
42.4 % ber.

II.

Aus einem anderen Salz.
0.1716 g. = 0.0724
42.23 gef.
42.4 ber.

Auch das Goldsalz des ε-Coniceïns krystallisiert in Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind und bei 178° ohne sichtbare Zersetzung schmelzen. Es lässt sich ebenfalls ohne Zersetzung bei 100° trocknen.

Platinsalz.

Das Platinchloriddoppelsalz ist äusserst leicht löslich und wurde nicht untersucht. Auch das Platinchloriddoppelsalz des ε-Coniceïns ist leicht löslich.

Jodmethylat.

$C_8H_{15}N \cdot CH_3J$.

Um zu sehen ob die Base sekundär oder tertiär ist wurde Jodmethyl angelagert. Die Base wurde mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl 1:1 versetzt, wobei ganz schwache Erwärmung eintrat. Beim direkten Zusammenbringen erwärmt es sich auch und es bildet sich sofort ein krystallisiertes Ammoniumjodid. In absoluteu Alkohol ist es sehr leicht löslich, kann aber durch wasserfreien Äther als krystallinisches weisses Pulver gefällt werden. Beim Absaugen färbt es sich gelb. Es lässt sich bei 100° nicht ohne Zersetzung trocknen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 185—186°. In Wasser äusserst leicht löslich. Analyse des über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Salzes:

0.1113 g. Substanz ergaben:

0.0720 g. H_2O

0.1623 g. CO_2

ber.: 40.4 % gef.: 39.8 % C

ber.: 6.74 % gef.: 7.08 % H

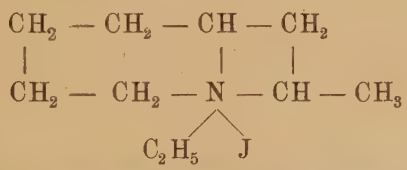
Die Formel $C_8H_{14}N(CH_3)_2J$ verlangt 42.55 % C.

Die Differenz von 0.6 % C dürfte auf einen geringen Gehalt an Feuchtigkeit zurückzuführen sein, da sich das Salz schwer trocknen lässt.

Mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, bildet sich unter Abscheidung von Silberjodid das freie Ammoniumhydrat, das stark bläuend auf Lackmus wirkt.

Da das Jodmethylat nicht besonders zur Analyse geeignet erschien, wurde zur sicheren Feststellung des tertiären Charakters der Base noch das Jodäthylat dargestellt.

Jodäthylat des Conicïns.



Die Base mit der entsprechenden Menge C_2H_5J zusammengebracht, gibt bei ganz schwacher Erwärmung ein krystallisiertes Ammoniumjodid, das in Alkohol leicht löslich ist und daraus durch Äther als voluminöse, aus kleinen farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse gefällt wird. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 176—177°. Es färbt sich nicht so leicht an der Luft gelb, und ist leichter über konzentrierter Schwefelsäure trocken zu erhalten.

Analyse: 0.1354 g. = 0.0878 g. H_2O

0.2128 g. CO_2

= 7.20 % H ber.: 7.11 %

42.80 % C 42.68 %

Die Formel $C_8H_{14}N\cdot(C_2H_5)_2J$ verlangt 46.45 % C und 8.06 % H.

Es ist also auch durch dieses Salz der tertiäre Charakter der Base bewiesen Das Jodäthylat liefert beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd das stark basische Ammoniumhydrat. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid keinen Niederschlag.

Die Lösung aber (über conc. Schwefelsäure) konzentriert, scheidet beim Erkalten schöne, gitterförmig angeordnete Nadeln aus. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. In Äther unlöslich. Schmelzpunkt eigentlich Zersetzungspunkt ist 198—200°.

Platinbestimmung.

0.2187 g. = 0.0592 g. Pt.
= 27.07 % gef.
27.21 % ber.

Die Base muss, da sie nur ein Molekül Jodäthyl addiert, tertiär sein. Da sie mit Permanganat 1/100 n. in schwefelsaurer Lösung keine Entfärbung hervorruft, muss sie auch gesättigt sein. Es bleibt daher nur folgende Konstitution übrig:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \quad | \\ CH_2 - CH_2 - \underset{\cdot\cdot}{N} - CH - CH_3 \end{array}$$

da der Wasserstoff der Imidgruppe auf jeden Fall austreten muss, um ein tertiäres Amin zu bilden. Diese Folgerung stimmt auch mit der Ansicht Lellmanns überein, welcher im ε-Coniceïn einen zweiten, durch die Propylgruppe vermittelten Ring annimmt.

Spaltungsversuche mit d-Weinsäure.

Die Base lässt sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer sauren d-weinsauren Salze in eine rechts und links drehende Komponente zerlegen. Die aus dem zuerst krystallisierenden weinsauren Salz mit Kali abgeschiedene Base zeigte Rechtsdrehung, die aus den syrupösen Mutterlaugen abgeschiedene Base Linksdrehung in ätherischer

Lösung. Um die Verhältnisse genau festzustellen, genügte die geringe Menge nicht; doch ist die genaue Durchführung der Spaltung in Aussicht genommen. Dieser Versuch hat daher nur insofern Interesse, als die Möglichkeit einer Spaltung nachgewiesen ist.

Base II.

$C_8H_{15}N$

Die aus dem leichter löslichen Jodhydrat abgeschiedene höher siedende Base wurde immer in geringerer Menge erhalten und konnte daher nicht eingehend untersucht werden. Vor allem reichte die Menge nicht aus um den sekundären oder tertiären Charakter der Base festzustellen. Die genauere Untersuchung der Base wird noch durchgeführt.

Die Base siedet bei 158—161° und zeigt somit einen um fast 8° höheren Siedepunkt wie die aus dem schwerer löslichen Jodhydrat gewonnene bei 150—154° siedende Base. Sie ist ebenso wie die andere Base in Wasser schwer löslich u. z. in kaltem leichter wie in warmem. Die wässrige Lösung wirkt stark bläuend auf Lackmus.

Sie unterscheidet sich auch in ihren Salzen von der niedriger siedenden Base. Das salzsaure Salz ist zerfliesslich und wurde nicht analysiert. Es kann nur durch vollständiges Eindampfen der salzsauren Lösung gewonnen werden.

Goldchloriddoppelsalz.

$C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Die salzsaure Lösung gibt mit Goldchlorid eine Trübung, die sich bald unter Abscheidung von eigelben Flocken klärt. Beim Erwärmen löst sich das Salz klar und schmilzt dabei. Beim Erkalten krystallisiert es in kleinen verwachsenen Nadeln, die nicht so schön und so gross sind wie bei dem Goldsalz aus Base I. Es ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Beim Trocknen bei 100° scheint es sich zu zersetzen, denn es sintert zusammen und färbt sich dunkler. Es schmilzt bei 183—184° nach vorherigem Sintern, während das Goldsalz der Base I bei 171° schmilzt.

Goldbestimmung:

0.2434 g. = 0.1040 g. Au
= 42.23 % gef. = 42.39 % ber.

Pikrat.

$C_8H_{15}N \cdot C_6H_2 \cdot (OH)(NO_2)_3$.

Die alkoholische Lösung der Base gibt mit alkoholischer Pikrinsäure einen Krystallbrei; abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert in stark glänzenden Lamellen. Es unterscheidet sich im äusseren Habitus von dem Pikrat der niedriger siedenden Base, welches aus wenig glänzenden Nadeln besteht, während dieses Salz stark flimmernde Blättchen bildet.

In heissen Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich. Es schmilzt bei 222° unter Zersetzung.

Analyse: $C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ ·

0.1240 g. = 0.0601 g. H_2O
0.2165 g. CO_2

gef.: 47.61 % C	ber.: 47.46 % C
5.38 % H	5.10 % H

Über die Konstitution dieser Base lässt sich noch nichts Bestimmtes sagen, da der Charakter derselben, ob sekundär oder tertiär, noch nicht festgestellt wurde.

Es ist aber, sowohl der Entstehung nach, wie durch die Ähnlichkeit der Salze mit denen der 1. Base, zu vermuten, dass sie die zweite Racemform des Coniceïns, welches zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, darstellt, also nur stereoisomer mit der anderen Base ist.

Abspaltung von Wasser aus Pipecolylmethylalkin durch rauchende Salzsäure.

Das Conhydrin liefert bei direkter Entziehung von H_2O durch rauchende Salzsäure eine andere tertiäre Base, als wenn zuerst Hydroxyl durch Jod ersetzt und dann Jodwasserstoff abgespalten wird. Diese auffällige Erscheinung, welche Hofmann entgangen war, da er durch die Ähnlichkeit

der Pikrate beider Basen verleitet, diese selbst für identisch hielt, wurde von Lellmann gefunden, und die Angaben Hofmanns durch ihn richtig gestellt. Es war nun interessant festzustellen, in welcher Weise sich das Pipecolylmethylalkin bei direkter Entziehung von Wasser verhalten wird.

Es wurde genau nach Hofmanns Angaben gearbeitet. Das Alkamin mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 220° durch 5—6 Stunden erhitzt. Man darf höchstens 20 g. der Mischung in ein Rohr nehmen da dieselben sonst platzen. · Nach dem Erkalten war kein Druck in der Röhre. Man verdünnt mit Wasser und filtriert von etwa ausgeschiedenen Flocken ab. Die Base wird mit Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdampf destilliert. Die Base ist äusserst leicht flüchtig, riecht coniinartig und schwimmt als schwer lösliches, farbloses Öl auf dem Destillat. Man macht dasselbe stark alkalisch und schüttelt mit Äther dreimal aus. Die ätherische Lösung trocknet man durch festes Kali und zum Schluss noch mit metallischem Kalium. Nach Verdunsten des Äthers wurde die Base fraktioniert destilliert. Das Quecksilber stieg sogleich auf 155°; die Hauptmenge ging bei 158—163° über und ein geringer Teil bis 175°. Als ungefähr $^3/_4$ der Gesamtmenge abdestilliert war, wurde plötzlich der anfangs leicht flüssige Rest im Destillierkölbchen dicker und destillierte nicht mehr ab.

Nach dem Erkalten schieden sich in dem Syrup kleine farblose Nadeln ab, die ein salzsaures Coniceïn vorstellen, das durch intramolekulare Umwandlnng der intermediär entstandenen Chlorbase gebildet wird. Als die bereits destillirte Base noch ein zweites mal destilliert wurde, zeigte sich dieselbe Umwandlung nochmals, nur war jetzt die Menge eine viel geringere.

Die Art dieser Umwandlung sowie die dabei entstehende Base wird später besprochen.

Die zum zweiten Male übergegangene Base, vom Siedepunkt 158—162° war jedoch auch noch nicht frei von dieser chlorhaltigen Base, wie die Analyse ergab.

0.2518 g. gaben 0.2747 g. H_2O
0.6814 g. CO_2
gef.: 12.12 % H ber.: 12.00 H
73.80 % C 76.80 % C

Dies ergab sich auch als die Base in das Pikrat verwandelt wurde. Mit alkoholischer Pikrinsäure entstand sofort ein Krystallbrei, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, in schönen Blättchen erhalten wurde.

Die erste Mutterlauge hinterliess in geringer Menge ein öliges Pikrat, in welchem noch geringe Mengen des festen auskrystallisierten.

Durch Extraktion mit kaltem Alkohol kann man sie leicht trennen. da das ölige Pikrat leicht, das feste schwer löslich ist. In dem öligen Pikrat konnte Chlor nachgewiesen werden. Das feste Pikrat zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 223°. Es krystallisiert in stark glänzenden Lamellen und ist in Alkohol, Wasser, Äther schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Es gleicht in seinem äusseren Habitus vollständig dem aus der bei 158—162° siedenden Base — durch Abspaltung von Jodwasserstoff gewonnen — dargestellten Pikrat.

Analyse:

0.2099 g. Substanz gaben:
27.6 cm^3 N
bei 14° und
768 mm. Druck.
gef.: = 15.63 % N
ber.: = 15.81 % N.

Das Pikrat mit Salzsäure zerlegt, von der abgeschiedenen Pikrinsäure filtriert und die noch gelöste Säure mit Äther ausgeschüttelt.

Goldchloriddoppelsalz.

$C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Die salzsaure Lösung gibt mit Goldchlorid einen flockigen eigelben Niederschlag, der sich beim Kochen glatt

löst und beim Erkalten in Form kleiner, verwachsener Nadeln auskrystallisiert. In Alkohol viel leichter löslich wie in Wasser; es wurde im Vakuumexsiccator getrocknet, da es sich bei 100° langsam zersetzt. Es schmilzt bei 183—184°.

Goldbestimmung:

0.0871 g. gaben
0.0367 g. Au
42.14 % Au gef.
42.39 % Au ber.

Auch das Goldchloriddoppelsalz zeigt mit dem Goldsalz der früher beschriebenen höher siedenden Base in seinem Äusseren sowohl, wie in seinem Schmelzpunkt Übereinstimmung. Da auch der Siedepunkt mit dem der anderen Base übereinstimmt, so ist wohl anzunehmen, dass beide identisch sind, doch fehlt von der durch Abspaltung von JH gewonnenen Base noch der Nachweis über den sekundären oder tertiären Charakter der Base. Die durch Abspaltung von H_2O gewonnene Base ist tertiär, was durch die Anlagerung nur eines Moleküls Jodäthyl bewiesen wurde.

Jodäthylat der Base.

$C_8H_{15}N \cdot C_2H_5 \cdot J$

Die freie Base gibt mit Jodäthyl zusammengebracht unter schwachem Erwärmen direkt ein krystallisiertes Jodäthylat. In alkoholischer Lösung tritt keine Erwärmung und Krystallabscheidung ein, da das Salz sehr leicht in Alkohol löslich ist. Auch in Wasser äusserst leicht löslich. Man kann es aus einer absolut alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Äther als weisse Krystallmasse fällen. Man muss über konzentrierter Schwefelsäure trocknen, da es sich bei 100° leicht zersetzt. Es schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 172—173°.

0.1883 g. Substanz gaben:
0.1245 g. H_2O
0.2968 g. CO_2
= 7.34 % H gef. 7.11 % ber.
42.88 % C gef. 42.68 % ber.

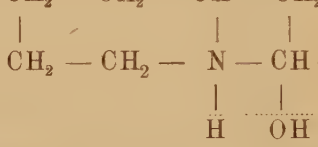
Wenn 2 Moleküle C_2H_5J sich angelagert hätten würde die Formel:

$$C_8H_{14}N\cdot(C_2H_5)_2J \quad 46.45\,\%\ C$$

verlangen.

Mit feuchtem Silberoxyd erhält man die stark basische Ammoniumbase.

Die Base muss daher tertiär sein und somit dieselbe Constitution haben, wie die aus dem Jodid durch Abspaltung von Jodwasserstoff gewonnene niedriger siedende Base, d. h. der Austritt von Wasser muss mit Zuhilfenahme des Imidwasserstoffs unter Ringschluss stattgefunden haben, da nur auf diese Weise eine tertiäre Base entstehen kann, wenn man nicht sonstige Umlagerungen im Molekül annehmen will.



Da dieser Base bei der Annahme, dass keine Umlagerung im Molekül stattgefunden hat, dieselbe Konstitution zukommt, wie der aus dem Jodid durch Abspaltung von Jodwasserstoff gewonnenen niedriger siedenden Base, so muss sie mit jener stereoisomer, also die 2 te racemische Form der tertiären Coniceïnbase ein. Dies stimmt auch mit der Annahme überein, dass sie mit der höher siedenden, aus dem leichter löslichen Jodidhydrat durch Abspaltung von JH gewonnenen Base identisch ist, da auch diese als die 2 te racemische Form ihrer Entstehung nach angesehen wurde. Es würden demnach bei Entziehung von JH aus den beiden Jodhydraten beide Racemkörper entstehen, dagegen bei direkter Entziehung von Wasser der Hauptmenge nach nur eine Base sich bilden.

Es liegt die Vermutung nahe, dass durch die Darstellungsmethode die Entstehung der einen Modifikation begünstigt wird, oder dass die andere bereits gebildete Form bei der hohen Temperatur und durch die Einwirkung der Salzsäure in die Isoform umgelagert wird.

Zur genauen Festlegung dieser Verhältnisse bedarf es grösserer Mengen dieser Basen, was mit grosser Schwierigkeit verbunden ist, da die Ausbeute an Ausgangsprodukt nur sehr minimal ist. Doch sollen die Verhältnisse noch klar gelegt werden, insbesonders ob die niedriger siedende Base durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° eine Umwandlung in die höher siedende Isoverbindung erfährt. Es müsste daher auch, wenn das Pseudoconhydrin die Isoform des Conhydrins ist, das erstere beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Wasseraustritt das α-Coniceïn liefern.

Es wurde bereits früher erwähnt, dass bei der Einwirkung rauchender Salzsäure auf das Alkamin intermediär die Chlorbase entsteht, also Hydroxyl durch Cl ersetzt wird. Dieselbe Beobachtung wurde auch von Hofmann[1]) bei Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Conhydrin gemacht. Er deutete jedoch diese Erscheinung falsch; denn er schreibt: „Durch Übersättigen der salzsauren Flüssigkeit mit einem Alkali, wurden die Basen in Freiheit gesetzt und konnten als ölige Schicht abgehoben werden. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit blieb aber stets eine kleine Menge salzsaures Salz zurück, welches in dem Öl aufgelöst war. Man fand es daher zweckmässiger, die Basen zunächst mit Wasserdampf überzutreiben.“

Es ist wohl kaum anzunehmen, dass nach dem Übersättigen der salzsauren Lösung mit Kali noch salzsaures Salz vorhanden ist. Bei meinem Versuch fällt diese Annahme überhaupt weg, da die Basen mit Wasserdampf destilliert wurden, daher salzsaures Salz nicht vorhanden sein kann. Da aber, wie früher gezeigt wurde, diese Halogenbasen mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig sind und auch eine gewisse Beständigkeit gegen Alkali zeigen, ist die Umwandlung in das salzsaure Salz einzig auf einen Gehalt der Coniceïne an Chlorbase zurückzuführen. Die Umwandlung erfolgt nach folgender Gleichung:

[1]) Ber. 18, 9.

$$C_8H_{16}ClN = C_8H_{15}N \cdot HCl$$

Die auf diese Weise gewonnene coniceïnartige Base ist jedoch verschieden von den anderen gefundenen Basen gleicher Zusammensetzung, da das salzsaure Salz derselben an der Luft vollständig beständig ist; ja aus einer sehr konzentrierten wässrigen Lösung in Nadeln auskrystallisiert. Die salzsauren Salze der anderen Basen sind sehr zerfliesslich. Die freie Base ist farblos, leicht flüssig, riecht coniinartig. Sie liefert ein öliges Pikrat, und ein öliges sehr leicht zersetzliches Goldsalz, während die entsprechenden Salze der anderen Coniceïne schön krystallisieren. Auch Hofmann erhielt bei der Wasserabspaltung mit rauchender Salzsäure neben α-Coniceïn eine Base, die ein öliges Pikrat und ein luftbeständiges Chlorhydrat bildet. Er nannte sie β-Coniceïn. Da die Menge des Umwandlungsproduktes bei weitem nicht so gross war, um daraus die freie Base abzuscheiden und den Siedepunkt zu bestimmen, wurde die Zusammensetzung durch die Analyse des salzsauren Salzes bestimmt. Dasselbe war aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 189—190°.

Analyse: $C_8H_{15}N \cdot HCl$

0.1648 g. = 0.1503 g. H_2O

0.3570 g. CO_2

gef.: = 59.08 % C	ber.: 59.4 % C
= 10.13 % H	9.95 % H

Ob die Base sekundär oder tertiär ist, konnte wegen Mangel an Material vorläufig nicht untersucht werden. Das β-Coniceïn Hofmanns ist sekundär, die Base müsste daher auch sekundär sein, wenn sie dem β-Coniceïn entspräche.

Aus allen Versuchen ergibt sich eine so grosse Ähnlichkeit des Pipecolylmethylalkins mit dem Conhydrin, dass man auf eine Identität in chemischen Sinne schliessen muss. Falls die Spaltung der Coniceïne in ihre aktiven Komponenten zu einem, der von Hofmann und Lellmann gefundenen, aus dem Conhydrin dargestellten aktiven Coniceïne führen würde, wäre der sichere Beweis geliefert. Gleichzeitig wäre auch die Konstitution der Coniceïne festgelegt.

Lebenslauf.

Ich, Karl Löffler, katholischer Konfession, Sohn des jetzigen Rentiers, früheren Tuchfabrikanten Joseph Löffler, wurde am 4. Dezember 1878 zu Reichenberg in Böhmen geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschule und hierauf die Mittelschule meiner Heimatstadt; alsdann die k. k. höhere Staatsgewerbeschule in Reichenberg, die ich im Jahre 1897 absolvierte und das Zeugnis der Reife erhielt.

Vom 1. Oktober 1897—1898 diente ich als Einjährig-Freiwilliger beim k. u. k. Feldjägerbataillon Nr. 1 in Reichenberg und wurde am 23. Dezember 1900 zum Leutnant der Reserve ernannt.

Vom Dezember 1898 bis April 1900 war ich als Assistent am städtischen Untersuchungsamt in Krefeld (Rheinprovinz) tätig, wo ich mich mit der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie chemisch-technischen Analysen vertraut machte. Von Ostern 1900 studierte ich an der kgl. Universität Breslau Naturwissenschaften, hauptsächlich Chemie.

Seit Oktober 1902 bin ich als Vorlesungsassistent am hiesigen chem. Institut bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Ladenburg tätig.

Im Juni 1900 bestand ich das Verbandsexamen und am 15. Juli 1903 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abbeg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Hintze, Kükenthal, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Sachs, Scholtz.

Diesen Herren gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Conhydrin und Pseudoconhydrin sind als die optisch aktiven Komponenten der beiden stereoisomeren Formen des Pipecolylmethylalkins anzusehen.
2. Dem Anthranil kommt die von Friedländer und Schreiber aufgestellte Formel mit Brückenbindung zu.
3. Das Auftreten von Vulkanen erfolgt immer an entsprechenden Bruchzonen.